

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
UNIVERSIDAD DE MÁLAGA  
2015**



**TECNOLOGÍA LIBS SUBACUÁTICA.  
INVESTIGACIÓN, DESARROLLO Y APLICACIÓN  
AL ESTUDIO DE MATERIALES  
ARQUEOLÓGICOS SUMERGIDOS**

**Salvador Guirado Gutiérrez  
TESIS DOCTORAL**

**TECNOLOGÍA LIBS SUBACUÁTICA.  
INVESTIGACIÓN, DESARROLLO Y APLICACIÓN  
AL ESTUDIO DE MATERIALES  
ARQUEOLÓGICOS SUMERGIDOS**



**TESIS DOCTORAL**

**Salvador Guirado Gutiérrez  
Málaga 2015**

AUTOR: Salvador Guirado Gutiérrez

 <http://orcid.org/0000-0002-4959-1871>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de  
Málaga



Esta obra está sujeta a una licencia Creative Commons:  
Reconocimiento - No comercial - SinObraDerivada (cc-by-nc-nd):

[Http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es)

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin  
autorización

pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede  
alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio  
Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA):  
[riuma.uma.es](http://riuma.uma.es)

**UNIVERSIDAD DE MÁLAGA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**



**TECNOLOGÍA LIBS SUBACUÁTICA.**  
**INVESTIGACIÓN, DESARROLLO Y APLICACIÓN AL**  
**ESTUDIO DE MATERIALES ARQUEOLÓGICOS SUMERGIDOS**

**TESIS DOCTORAL**

**Salvador Guirado Gutiérrez**  
**Málaga, 2015**





**TECNOLOGÍA LIBS SUBACUÁTICA.**  
**INVESTIGACIÓN, DESARROLLO Y APLICACIÓN AL**  
**ESTUDIO DE MATERIALES ARQUEOLÓGICOS SUMERGIDOS**

Por  
**Salvador Guirado Gutiérrez**

Directores

**José Javier Laserna Vázquez**  
Catedrático de Química Analítica  
Universidad de Málaga

**Francisco Javier Fortes Román**  
Doctor en Química  
Universidad de Málaga

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor  
por la Universidad de Málaga

**Salvador Guirado Gutiérrez**  
**Málaga 14 de mayo de 2015**



José Javier Laserna Vázquez, Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga y Francisco Javier Fortes Román, Doctor en Química por la Universidad de Málaga,

**CERTIFICAN:**

Que el presente trabajo titulado **TECNOLOGÍA LIBS SUBACUÁTICA. INVESTIGACIÓN, DESARROLLO Y APLICACIÓN AL ESTUDIO DE MATERIALES SUMERGIDOS**, ha sido realizado por el licenciado Salvador Guirado Gutiérrez en los laboratorios del Departamento de Química Analítica bajo nuestra dirección y que las publicaciones que lo avalan no han sido utilizadas en tesis anteriores, reuniendo a nuestro juicio los requisitos necesarios para optar al grado de Doctor por la Universidad de Málaga, por lo que autorizamos su presentación.

**José Javier Laserna Vázquez**  
Catedrático de Química Analítica  
Universidad de Málaga

**Francisco Javier Fortes Román**  
Doctor en Química  
Universidad de Málaga

Málaga, 14 de mayo de 2015



## Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que, de una u otra forma, han hecho posible la realización de esta memoria.

En primer lugar, quiero dar las gracias a mis directores de tesis. A Javier Laserna por la confianza depositada en mí y por permitirme crecer como científico apoyándome con sus directrices y con los recursos técnicos y humanos de su excelente grupo de investigación. A Fco. Javier Fortes por su infinita paciencia y por guiarme por el camino correcto con absoluta dedicación y entusiasmo, permitiéndome solventar los escollos del día a día.

No puedo dejar pasar la oportunidad de agradecer al Campus de Excelencia Andalucía Tech la ayuda de 28 meses que me fue concedida como personal investigador en formación, así como a los proyectos de investigación que han dado soporte económico a esta investigación.

Sería injusto no agradecer, a la Universidad de Málaga en general y a sus Servicios Centrales de Investigación en particular los medios puestos a nuestro alcance, desde el servicio de limpieza hasta las técnicas de análisis más avanzadas.

Igualmente debo agradecer su contribución al resto de coautores de los trabajos presentados en esta memoria. A Luisa Cabalín por ayudarme a dar los primeros pasos durante mi primer año en el grupo y por enseñarme los fundamentos sobre la excitación mediante multi-pulsos. A Violeta Lazic, por su colaboración en los primeros estudios realizados bajo agua y en la puesta a punto del primer analizador subacuático utilizado en la playa de *El Candado*. Anikó Metzinger, gracias por trabajar conmigo codo con codo en la realización de los experimentos sobre *stand-off LIBS*.

Esta memoria no sería lo mismo sin el asesoramiento externo de otras personas a las que debo agradecer sus aportaciones. A Juan Antonio y Jesús del Taller Mecánico de la UMA por ayudarnos a hacer realidad las piezas brotadas de nuestra imaginación. A Paco Prado por asesorarnos siempre sobre la mejor solución a adoptar en aquellos aspectos relacionados con la hidráulica. A Carmen García Rivera y Milagros Alzaga del

Centro de Arqueología Subacuática del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico por darle un sentido práctico a este trabajo, aportando el punto de vista arqueológico y colaborando en las campañas de medida llevadas a cabo en pecios reales. En referencia a estas campañas de medida, quiero agradecer el apoyo prestado por el resto de los participantes en las mismas: Daniel Jiménez Vega (jefe de operadores de SATEMAR) y su equipo, Ignacio Entralla y Luis Pellejero (buzos profesionales), Josefa Martí y Nuria E. Rodríguez (buzos del CAS) y al personal técnico de apoyo de los barcos remolcadores desde cuya cubierta se manejaron los analizadores.

Mis compañeros de laboratorio han sido un gran apoyo durante el tiempo que he tenido la fortuna de compartir con ellos. Por eso quiero dar las gracias a todos los que han coincidido conmigo en uno u otro momento. En primer lugar, a aquellos que hoy siguen su propio camino y siempre me han ayudado: Jose, Helena, Alina, Alicia Doña y Mari Carmen Barea; junto con Diana, por su generosidad y Angel, quien me aportó una visión de la vida tan poco convencional como interesante. A Javier Ruiz, Patricia y Carmen por estar siempre dispuestos a echarme una mano. A Xavi, Inma, Jorge e Irene por su amistad y apoyo en todo momento. A Marina, digna continuadora de mi trabajo. A José Miguel por compartir conmigo su experiencia y sus consejos. A todos, gracias por crear tan buen ambiente de trabajo y por estar ahí siempre que os he necesitado. No me olvido de Tomás y de Fran, es que les reservo un lugar especial en mi corazón. Además de ser mis compañeros de viaje en la aventura de ser padres primerizos y grandes personas, me siento orgulloso de llamarles amigos. En especial, nunca agradeceré lo suficiente a Fran todo lo que han hecho por mí durante estos años, su confianza y sus enseñanzas. Gracias por luchar a mi lado cada día, compañero.

Quiero agradecer a mis padres la educación que me han brindado, su apoyo y su cariño. Gracias a vosotros y a mi hermano soy quien soy, la mejor versión que sé de mí mismo. Por último, doy las gracias a mi mujer Alicia por estar a mi lado en todo momento, apoyándome en los momentos difíciles y compartiendo mis alegrías. Y, por supuesto, a mi hija Marta que, a sus dos añitos, es mi razón de vivir y su risa el combustible que me ayuda a avanzar cada día.

A mis padres y mi hermano.

A mi mujer Alicia y mi hija Marta.





# Índice

Objetivos .....	1
-----------------	---

## Capítulo 1. Introducción: La espectroscopía de plasmas inducidos por láser aplicada al estudio del Patrimonio Cultural sumergido

1. Importancia del patrimonio sumergido .....	3
2. Espectroscopía de plasmas inducidos por láser ( <i>LIBS</i> ) .....	11
2.1. Desarrollo y características de la técnica .....	11
2.2. Fundamentos de la técnica .....	13
2.3. Configuraciones <i>LIBS</i> para análisis <i>in-situ</i> .....	23
I. Equipos portátiles .....	24
II. Equipos remotos .....	26
III. Equipos de análisis a distancia ( <i>stand-off</i> ) .....	27
2.4. Aplicaciones .....	28
2.4.1. <i>LIBS</i> aplicada a la investigación del Patrimonio Cultural .....	28
2.4.2. <i>LIBS</i> en líquidos .....	31
I. Fundamentos generales .....	32
II. Efecto de la presión del líquido .....	34
III. Análisis de muestras líquidas .....	36
IV. Análisis de sólidos sumergidos en líquidos .....	39
2.4.3. Otras aplicaciones de <i>LIBS</i> .....	42
I. Caracterización de superficies, perfiles de profundidad e <i>imaging</i> ....	42
II. Aerosoles .....	43

III. Monitorización medioambiental .....	44
IV. Inspección en la industria .....	45
V. Seguridad y análisis forense .....	45
VI. Exploración espacial .....	46
VII. Análisis isotópico .....	47
3. Referencias .....	48

## Capítulo 2. Análisis químico de sólidos sumergidos mediante LIBS:

### Ensayos in-situ en el Mar Mediterráneo

1. Introducción .....	71
2. Experimental .....	74
2.1. Instrumentación .....	74
I. Módulo principal .....	74
- Sistema láser y módulo óptico .....	76
- Módulo de adquisición de datos .....	80
II. Módulo auxiliar .....	80
2.2. Muestras .....	82
3. Resultados y discusión .....	83
3.1. Condiciones óptimas para el análisis LIBS subacuático .....	83
I. Efecto de los parámetros operacionales del láser sobre la señal LIBS .....	84
II. Efecto de los parámetros operacionales de la sonda sobre la señal LIBS .....	87
III. Gases de protección .....	90
IV. Caracterización espectral de materiales sumergidos .....	93
3.2. Ensayos in-situ en el Mar Mediterráneo .....	96
4. Conclusiones .....	104
5. Referencias .....	105

## Capítulo 3. Excitación multi-pulso en la espectroscopía de plasmas inducidos por láser

1. Introducción .....	109
-----------------------	-----

2. Experimental .....	112
2.1. Instrumentación .....	112
2.2. Generación y caracterización de multi-pulsos .....	115
3. Resultados y discusión .....	123
4. Conclusiones .....	133
5. Referencias .....	133

#### **Capítulo 4. Diseño y construcción de un instrumento basado en la espectroscopía de plasmas inducidos por láser mediante excitación multi-pulso para el análisis remoto de objetos sumergidos**

1. Introducción .....	137
2. <i>MP-LIBS</i> a través de fibra óptica .....	140
2.1. Instrumentación .....	140
2.2. Excitación multi-pulso.....	143
2.3. Transmisión de una secuencia de multi-pulsos a través de fibra óptica.....	143
3. Construcción y descripción del analizador subacuático basado en <i>MP-LIBS</i> .....	154
3.1. Visión general .....	154
3.2. Módulo óptico .....	157
3.3. Fibra óptica, umbilical y suministro del gas de protección .....	161
3.4. Sonda <i>LIBS</i> sumergible .....	164
3.5. Módulo de adquisición de datos y visualización de resultados .....	166
3.6. Módulo auxiliar .....	169
4. Caracterización química bajo agua de objetos cerámicos .....	170
5. Patente .....	173
6. Conclusiones .....	175
7. Referencias .....	175

#### **Capítulo 5. Análisis elemental de materiales en un yacimiento arqueológico subacuático mediante un nuevo instrumento remoto basado en *LIBS***

1. Introducción .....	179
-----------------------	-----

2. Resultados y discusión.....	181
2.1. Análisis <i>in-situ</i> de los restos sumergidos del “ <i>Bucentaure</i> ” .....	184
2.2. Otras muestras halladas en pecios de la Bahía de Cádiz .....	188
3. Conclusiones .....	192
4. Referencias .....	192

## Capítulo 6. Mejoras realizadas sobre el analizador *LIBS* subacuático.

### Pruebas de esfuerzo

1. Introducción .....	195
2. Modificaciones realizadas en el analizador <i>LIBS</i> subacuático .....	196
3. Pruebas de esfuerzo para evaluar las nuevas mejoras .....	205
4. Conclusiones .....	212
5. Referencias .....	213

## Capítulo 7. Análisis cuantitativo bajo agua mediante calibración previa en un entorno atmosférico

1. Introducción .....	215
2. Experimental .....	218
2.1. Instrumentación .....	218
2.2. Excitación multi-pulso .....	219
2.3. Calibración .....	220
3. Resultados y discusión .....	220
4. Conclusiones .....	231
5. Referencias .....	231

## Capítulo 8. Análisis a distancia de sólidos sumergidos mediante *stand-off LIBS*

1. Introducción .....	237
2. Experimental .....	242
3. Resultados y discusión .....	244
3.1. Optimización de las condiciones temporales .....	244

3.2. Efecto de la temperatura del agua sobre la señal <i>LIBS</i> .....	248
3.3. Camino óptico bajo agua y señal <i>LIBS</i> .....	251
4. Conclusiones .....	256
5. Referencias .....	257
<b>Conclusiones</b> .....	<b>261</b>

## Anexos

<b>Anexo 1:</b> Convención para la protección del patrimonio cultural subacuático (UNESCO) .....	265
<b>Anexo 2:</b> <i>Data management software. Script</i> de MATLAB® para el procesado de datos <i>in-situ</i> .....	293
<b>Anexo 3:</b> Publicaciones .....	315



# Objetivos

Es imprescindible estudiar, proteger y conservar los bienes sumergidos debido a las continuas agresiones a las que se ven sometidos. Esto pone de manifiesto la necesidad de avanzar decididamente en la localización, identificación y evaluación del patrimonio arqueológico subacuático, manteniendo intacto, en la medida de lo posible, su estado original. De hecho, la Organización de las Naciones Unidas para la Educación y la Cultura (UNESCO) en el punto 5 del artículo 2 de la *Convención para la protección del patrimonio cultural sumergido*<sup>1</sup> considera la conservación *in-situ* del Patrimonio Cultural como “la opción prioritaria antes de autorizar o emprender actividades dirigidas a ese patrimonio”. Además, es frecuente que este análisis *in-situ* se perfile como la única alternativa posible para obtener información sobre la composición química de un objeto. Por ello, es necesario mejorar los métodos, técnicas y herramientas para la investigación en el entorno subacuático, lo que supone un reto científico de gran alcance debido a las dificultades intrínsecas del medio marino y a la complejidad y precariedad de las tecnologías de inspección susceptibles de ser utilizadas bajo agua.

Por el momento, *LIBS* es una de las pocas técnicas que, por sus características, permite obtener información sobre el patrimonio sumergido. La utilidad de *LIBS* en arqueología ha sido ampliamente demostrada, permitiendo además el diseño de equipos remotos basados en la transmisión de pulsos láser a través de un cable de fibra óptica. Todo ello justifica el esfuerzo que supone emprender este reto, donde se plantean los siguientes objetivos:

1. Ampliar el rango de aplicación de la técnica *LIBS* para la inspección, identificación y diagnóstico de bienes localizados en yacimientos arqueológicos subacuáticos.
2. Desarrollar un sistema transportable de análisis de materiales sumergidos adaptado al ambiente marino.
3. Optimizar las condiciones del sistema para su transporte, despliegue y operación en escenarios reales.
4. Estudiar las condiciones necesarias para la obtención, en condiciones realistas, de datos analíticos útiles para la identificación y conservación del patrimonio cultural sumergido.
5. Estudiar la viabilidad de un análisis cuantitativo a decenas de metros de profundidad, lo que facilitaría información útil para llevar a cabo la datación indirecta de un yacimiento apoyándose en las fuentes documentales de la época.





# Capítulo 1



## INTRODUCCIÓN:

### LA ESPECTROSCOPIA DE PLASMAS INDUCIDOS POR LÁSER APLICADA AL ESTUDIO DEL PATRIMONIO CULTURAL SUMERGIDO

#### 1. Importancia del patrimonio sumergido

Actualmente, la caracterización del patrimonio cultural sumergido se ha convertido en una de las áreas de mayor interés en arqueología. El motivo es la cantidad de información histórica que contienen los restos arqueológicos que permanecen hundidos, no sólo en las profundidades de mares y océanos donde se encuentra la mayoría de estos yacimientos, sino también en otras localizaciones como ríos, lagos o pantanos. En estos últimos no cabe esperar la presencia de restos de barcos hundidos (pecios), pero sí pueden encontrarse restos de otras civilizaciones (construcciones, utensilios, cerámicas...) que hayan sido cubiertos por el agua tras el paso de años, ya sea de forma natural o por la acción del hombre.

En concreto, el Mar Mediterráneo contiene gran cantidad de restos arqueológicos como consecuencia de las tormentas, accidentes y batallas navales de las que ha sido testigo desde la antigüedad. En particular, la costa andaluza puede considerarse como un enclave privilegiado donde encontrar multitud de yacimientos de interés arqueológico<sup>1, 2</sup> debido a su ubicación geográfica como zona de paso de infinidad de rutas comerciales y militares a lo largo de la historia. Una parte importante del Patrimonio Cultural yace bajo sus aguas. Son los restos de los miles de barcos

hundidos a lo largo de los siglos, especialmente entre los siglos XVI y XIX.

Desde 1997, el Centro de Arqueología Subacuática de Cádiz (CAS), dependiente del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico (IAPH), cataloga el patrimonio arqueológico subacuático de Andalucía a fin de facilitar su investigación, protección, conservación, restauración y difusión, evitando así que desaparezca con ellos parte de la Historia. Así, en 2009 se procedió a la inscripción de 56 Zonas Arqueológicas en el Catálogo General del Patrimonio Histórico Andaluz y se declararon 43 Zonas de Servidumbre Arqueológica. En la Figura 1 se muestra la localización de estos puntos a lo largo de la costa andaluza. Estas últimas suponen la protección del patrimonio en aquellos espacios subacuáticos en los que se presume, de modo suficientemente fundamentado, la existencia de restos arqueológicos de interés y en donde es necesario adoptar medidas preventivas para evitar el expolio del yacimiento.

En estos yacimientos reposan 790 galeones hundidos, conocidos a través de las fuentes documentales que datan desde el siglo XVI. Los pecios conocidos arqueológicamente se localizan en 81 zonas diferentes de las costas andaluzas, y contienen piezas de todo tipo, como cañones, cerámicas, huesos u objetos de distintas aleaciones metálicas. Entre los restos más modernos se encuentra el *Empire Warrior*, un buque británico hundido en aguas onubenses por aviones alemanes en 1941.

En aguas de la provincia de Málaga existen seis yacimientos, pero son dos los que destacan. El primero es el pecio de Los Santos, cerca de las costas de Benalmádena, que se identifica con el *Isabella*, un bergantín inglés naufragado en 1855 mientras transportaba un cargamento de esculturas de mármol desde Génova hasta la India. Igualmente, es digno de mención el pecio de *Mezquitilla*, donde reposan los restos de un navío mercante del siglo VI A.C. a una profundidad media de 32 m. Sin embargo, en las costas de Cádiz se localizan gran cantidad de restos que tienen su origen, principalmente, en la Batalla de Trafalgar, ocurrida el 21 de octubre de 1805. Ese día, las escuadras aliadas de Francia y España se enfrentaron a la armada británica, que pretendía derrocar a Napoleón Bonaparte del trono imperial. Quince barcos de la coalición franco-española acabaron hundidos en las cercanías del cabo de Trafalgar.

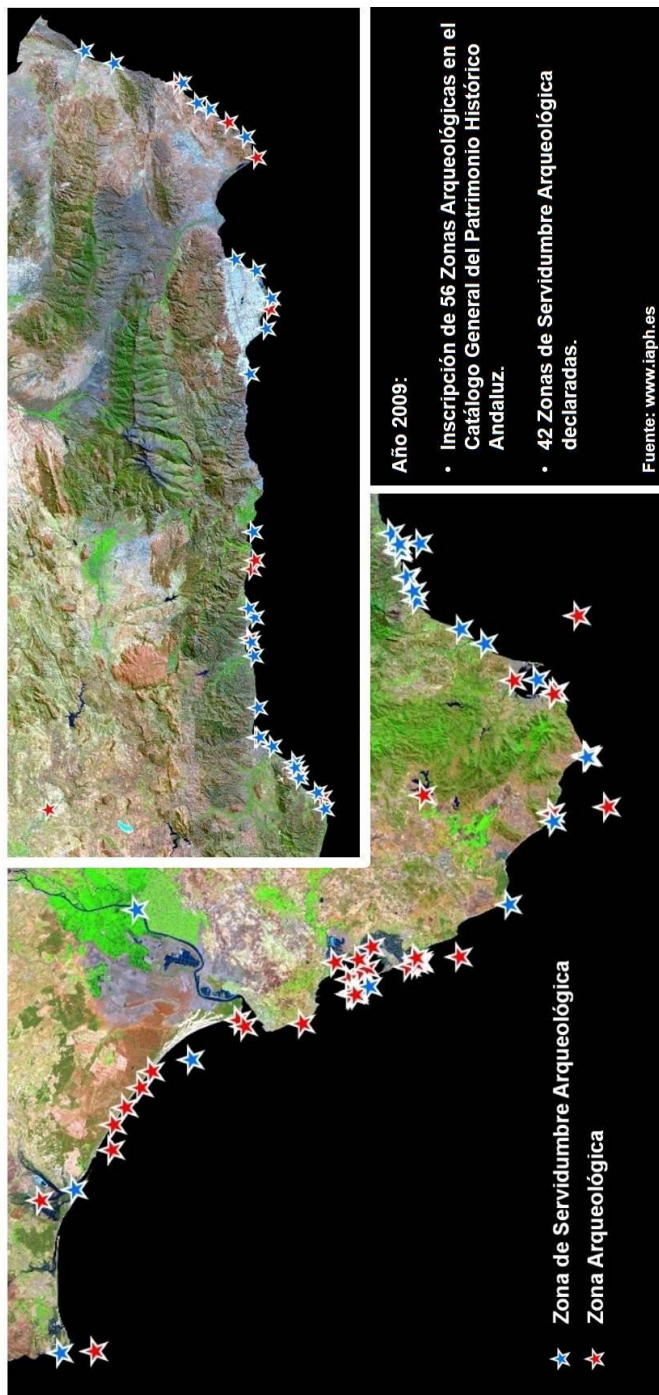


Figura 1. Primeras Zonas Arqueológicas y Zonas de Servidumbre Arqueológica inscritas en el Catálogo General del Patrimonio Histórico Andaluz en el año 2009.

Cada yacimiento arqueológico es una valiosa fuente de información histórica y, en combinación con los registros documentales de la época, su identificación permitirá conocer, por ejemplo, qué ocurrió con algunos de esos navíos que fueron dados por desaparecidos transportando valiosas cargas o en el transcurso de una batalla. Al valor histórico y cultural de estos yacimientos hay que añadir, por tanto, su impacto económico, tanto por su interés turístico como por tratarse a menudo de muestras valiosas para los coleccionistas debido a su antigüedad. Es este último aspecto lo que los convierte en un continuo objetivo para los expoliadores buscadores de tesoros.

Los yacimientos más accesibles suelen ser expoliados por submarinistas poco concienciados del daño que causan. Pero es mucho más preocupante la actividad de organizaciones cazatesoros, que suelen contar con sofisticados medios tecnológicos para la localización y saqueo de estos yacimientos subacuáticos. Uno de los episodios más mediáticos en los últimos años ha sido el de la empresa norteamericana *Odyssey Marine Exploration*, que incluso cotiza en bolsa. El 18 de mayo de 2007, esta empresa anunció el descubrimiento de un pecio cargado de monedas de plata y oro. Inicialmente lo llamaron *Black Swan*, pero pronto se supo que este barco era el buque de guerra español *Nuestra Señora de las Mercedes*, hundido por los ingleses frente a las costas del Algarve portugués el 5 de octubre de 1804 durante la Batalla del Cabo de Santa María. En ese momento, el navío volvía de América del Sur en dirección a Cádiz para entregar su preciada carga: 574.553 monedas de plata (algunas de ellas de oro) con un peso total de 17 toneladas y cuyo valor actual asciende a más de 400 millones de euros. Fue entonces cuando comenzó a librarse otra dura batalla, esta vez en los tribunales, para aclarar la propiedad de este cargamento. Aquí, los archivos históricos jugaron un papel clave al demostrar que *La Mercedes* se encontraba en una misión oficial (y no comercial) cuando, a pesar de encontrarse en un periodo de tregua, se hundió como consecuencia del ataque de los ingleses. Una carta de Manuel Godoy, valido de Carlos IV, enviada el 13 de septiembre de 1802 al ministro de Marina sugería el envío de algunos buques de guerra a recoger “*caudales y frutos preciosos para España*”. Dos meses después, el rey Carlos IV ordenó el envío de “*dos fragatas de guerra con el objeto de traer los caudales y efectos de la Real Hacienda que*

*bubiese pronto en aquella América*”, siendo una de ellas la fragata *Nuestra Señora de las Mercedes*. Ya en nuestros días, la propia Administración de Barack Obama se posicionó oficialmente a favor de los intereses de España alegando en un escrito que *“Estados Unidos debe apoyar los principios que protegen los barcos hundidos, no solamente para cumplir las leyes internacionales, sino para asegurar un trato recíproco de las demás naciones con nuestros buques”*. La empresa intentó agotar todas las vías de apelación en el sistema judicial de Estados Unidos hasta que finalmente la justicia dio la razón a España, obligando a la empresa *Odyssey* a devolver el botín expoliado y a pagar 1 millón de dólares al Estado Español en concepto de las costas judiciales. El cargamento de monedas llegó a España el 25 de febrero de 2012, aunque aún debían devolver 59 piezas arqueológicas extraídas del pecio que no llegaron a ser transportadas a Estados Unidos y que permanecían custodiadas en Gibraltar. Estas piezas, de escaso valor económico pero gran importancia arqueológica, incluían objetos de metal, cerámicas, botellas de cristal y otras piezas de oro y plata. Parte de este cargamento fue devuelto a España en junio de 2012 bajo las sospechas de que el inventario suministrado era falso, no plasmando el contenido real del cargamento que la empresa cazatesoros poseía aún en Gibraltar. De hecho, en enero de 2015, el propio abogado responsable de la recuperación del tesoro para España, J. A. Goold, reveló un dato que pone de manifiesto las estrategias que *Odyssey* llevó a cabo para intentar ganar el proceso. Cuenta el abogado que, tras ganar en los tribunales y con el apoyo de Gibraltar, él mismo tuvo que acarrear hasta el otro lado de La Verja, durante 1 km, un cubo con 300 monedas y otros objetos que la empresa había ocultado en Gibraltar. Actualmente, el Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena (ARQUA) acoge una exposición permanente sobre la fragata hundida a principios del S. XIX y su litigio a comienzos del S. XXI. La Figura 2 muestra una parte del tesoro allí expuesto. La gran repercusión de este caso ha supuesto un punto de inflexión en la sensibilización social respecto a la protección del patrimonio sumergido, impulsando medidas para su protección y poniendo de manifiesto la necesidad de poseer un mayor conocimiento sobre los pecios españoles susceptibles de ser expoliados, para intentar evitar que este caso se repita. Así, desde 2011, la

Armada Española ha documentado 1580 naufragios, lo que facilitará la búsqueda de información ante cualquier nuevo litigio.

Cada dato averiguado sobre un objeto arqueológico es un paso más hacia el conocimiento de su propia historia. En este sentido, el conocimiento de su composición química puede arrojar luz sobre su procedencia espacio-temporal o sobre la tecnología empleada en su construcción. Un ejemplo de cómo este dato puede ayudar a la datación e identificación de un navío hundido, se encuentra en el análisis de los forros de cobre que se encuentran recubriendo muchos cascos de embarcaciones construidas entre finales del S. XVIII y mediados del S. XIX. Oficialmente, el uso de estos forros de cobre comenzó en 1761, para proteger la madera frente al ataque de un molusco bivalvo que penetraba en ella, el *Teredo navalis*, más conocido como “broma”. Puesto que las aleaciones de cada país contenían sus “impurezas” características, el análisis químico de la pieza puede ayudar a determinar la procedencia del navío mediante la determinación de sus elementos minoritarios. Esto puede ser crucial para su identificación, apoyándose también en los



Figura 2. Monedas de plata pertenecientes al cargamento del navío Nuestra Señora de las Mercedes expuestas en el Museo Nacional de Arqueología Subacuática (ARQUA).



archivos históricos y cartas de navegación que se conserven de esa época.

Es necesario señalar que la realidad de un yacimiento subacuático suele alejarse bastante de la imagen idílica que, en primera instancia, puede tenerse de un barco hundido. Probablemente, lo primero que pasa por la imaginación es algo similar a lo mostrado en la Figura 3A, donde se muestra una recreación de un barco recién hundido. En este caso se trata del *Bucentaure* francés, hundido en la Bahía de Cádiz en 1805. Sin embargo, lo que suele llegar hasta nuestros días se asimila más a lo mostrado en las Figuras 3B y 3C, donde se representa el estado de los mismos restos tras 25 y 50 años respectivamente. Lo habitual es que ni siquiera podamos distinguir entre los restos del yacimiento y el propio entorno, pues estos acaban por integrarse en el paisaje debido a la acción del tiempo y a la deposición continua de sedimentos. Es normal encontrar capas de concreción en la superficie de las piezas esparcidas por el yacimiento que no hayan quedado enterradas. Esta capa suele ser calcárea o de hierro. La concreción calcárea tiene su origen principalmente en los caparazones de moluscos que se depositan sobre la superficie de los objetos, mientras que la de hierro suele proceder de la herrumbre presente en el mismo objeto o en objetos de hierro cercanos. Por lo tanto, no es tan fácil descubrir visualmente un yacimiento únicamente buceando por sus inmediaciones. Por ello, la arqueología subacuática debe apoyarse, además de en las fuentes documentales de la época, en instrumental adecuado para la teledetección de estos yacimientos tales como: el sonar de barrido lateral, el perfilador de sedimentos, detectores de metales, el magnetómetro de protones, la ecosonda y/o cámaras de video remolcadas o robotizadas entre otros.<sup>3</sup>

Una vez localizado el yacimiento, es el momento de abordar su estudio. Las técnicas analíticas clásicas suelen requerir el traslado de la pieza hasta el laboratorio para estudiar su composición. Sin embargo, esto no siempre es posible. Unas veces no se puede extraer el objeto de su yacimiento por cuestiones logísticas, por ejemplo debido a su tamaño. En otras ocasiones, la causa puede tener su origen en la legislación o estar contraindicada para la integridad del objeto. Los materiales presentes en el propio yacimiento se encuentran en equilibrio químico con su entorno, lo que evita su deterioro. Tras su extracción, las piezas fuera del agua

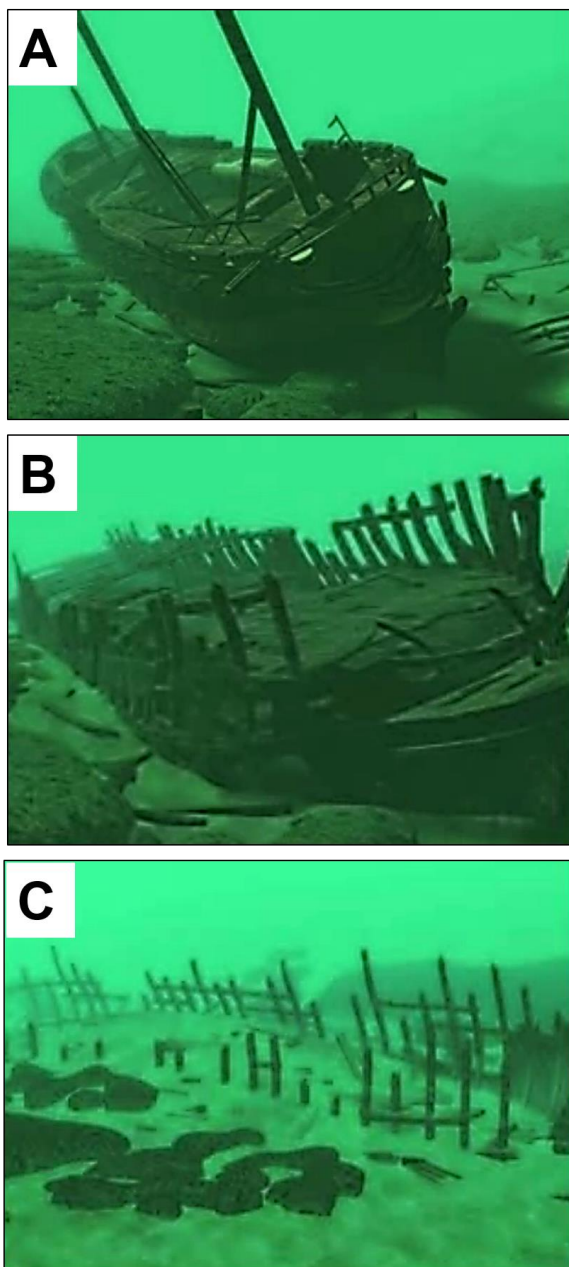


Figura 3. Recreación de la evolución de un pecio a lo largo del tiempo. A) Barco tras su hundimiento, B) restos tras 25 años y C) yacimiento al cabo de 50 años de su hundimiento.

*Imágenes reproducidas con permiso del CAS, IAPH.*



comienzan a oxidarse debido al oxígeno del aire y a los electrolitos que puede llevar ocluidos en su interior. Impedir este proceso es complejo, caro y puede llevar varios meses. Por ello, el análisis *in-situ* de los objetos suele ser la única alternativa en muchos casos. Además, y no menos importante, es necesario tener en cuenta que la propia disposición del objeto en el contexto del yacimiento puede proporcionarnos información sobre el mismo. Información que se perderá si es extraído de su entorno. Por ello, la Organización de las Naciones Unidas para la Educación y la Cultura (UNESCO) en la *Convención para la protección del patrimonio cultural sumergido*<sup>4</sup> considera la conservación *in-situ* del Patrimonio Cultural como “la opción prioritaria antes de autorizar o emprender actividades dirigidas a ese patrimonio” (Anexo I).

Por tanto, se plantea un problema bien definido: la necesidad de caracterizar los restos presentes en los yacimientos subacuáticos sin extraerlos de su ubicación original. Para ello, sería muy útil disponer de una herramienta capaz de proporcionar la composición química de un objeto que se encuentra sumergido a una profundidad de decenas de metros bajo el agua. La espectroscopía de plasmas inducidos por láser (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*; *LIBS*) puede ser la respuesta.

## 2. Espectroscopía de plasmas inducidos por láser (*LIBS*)

### 2.1. Desarrollo y características de la técnica

Tras la invención del láser en 1960,<sup>5</sup> pronto se demostró el potencial analítico de los plasmas originados como consecuencia de la interacción láser-materia. Pero no fue hasta los años 80s, gracias al desarrollo tecnológico de los láseres y de los sistemas de detección, cuando se demostró la capacidad analítica de *LIBS*.<sup>6</sup>

A pesar de que la espectroscopía de plasmas inducidos por láser cuenta ya con más de 50 años de historia, ha sido en este siglo XXI cuando ha experimentado un espectacular crecimiento. El desarrollo de equipos *LIBS* comerciales está

contribuyendo a acercar esta técnica a un público más variado, tanto para el análisis rutinario de materiales, como para aplicaciones más especializadas.

La espectroscopía de plasmas inducidos por láser permite realizar, rápidamente y con una instrumentación relativamente fácil de utilizar, un análisis químico multi-elemental y simultáneo sobre muestras en cualquier estado de agregación. Además, el análisis no requiere preparar la muestra previamente, ya que el propio láser realiza un micro-muestreo al ser enfocado sobre la muestra. Este hecho, unido a la inmediatez de adquisición del espectro de emisión, confiere a la técnica la capacidad de obtener resultados en tiempo real. A todo ello, hay que añadir una extraordinaria resolución lateral, del orden de las micras, donde el material ablacionado puede ser de unos pocos nanogramos. *LIBS* también se caracteriza por facilitar información en profundidad. Ello se consigue estudiando los espectros correspondientes a los sucesivos pulsos láser que impactan sobre una misma posición de la muestra. Al combinar la excelente resolución lateral con la capacidad de obtener perfiles en profundidad se consigue, además, la información topográfica del material.

Las características de *LIBS* la convierten en una candidata perfecta para ser utilizada en los entornos más adversos y variados. Así, en la bibliografía aparecen estudios en lugares tan dispares como, por ejemplo, el fondo marino,<sup>7-9</sup> reactores nucleares,<sup>10, 11</sup> museos<sup>12</sup> o la superficie del planeta Marte.<sup>13-16</sup> Igualmente, se pueden encontrar análisis superficiales, perfiles en profundidad o mapas químicos correspondientes a casi cualquier tipo de muestra independientemente de su naturaleza o estado de agregación: metálicas, cerámicas, geológicas, orgánicas, aerosoles, nanopartículas...

Entre las aplicaciones más importantes cabe destacar aquellas de tipo industrial, medioambiental, geológico o forense; pasando por aquellas relacionadas con el Patrimonio Cultural, la seguridad (especialmente la detección de explosivos o sus residuos), la exploración espacial y, en general, todas aquellas aplicaciones en las que el acceso a la muestra sea complicado o peligroso para el operador.

Debido a la creciente importancia de *LIBS*, en los últimos años se han publicado interesantes revisiones bibliográficas sobre temáticas muy variadas relacionadas con esta técnica. Entre las más destacables pueden citarse aquellas que tratan sobre la

historia de *LIBS* y el desarrollo de su instrumentación,<sup>17</sup> los factores implicados en el proceso de análisis,<sup>18</sup> la metodología y la instrumentación empleadas en el análisis de materiales,<sup>19</sup> la instrumentación portátil y los equipos de análisis a distancia,<sup>20, 21</sup> los aspectos teóricos relacionados con el plasma y sus parámetros característicos,<sup>22, 23</sup> sus aplicaciones<sup>24-29</sup> (de tipo biológico, biomédico, medioambientales, Patrimonio Cultural, etc) o sobre el gran avance de la técnica en los últimos años.<sup>30</sup>

## 2.2. Fundamentos de la técnica

Básicamente, la técnica consiste en irradiar la superficie de la muestra con un pulso láser del orden de los mJ y una duración típica de varios ns (lo que se traduce, tras enfocar el haz, en una irradiancia de varios GW / cm<sup>2</sup>), esto es lo que se conoce como “interacción láser-materia”. Esta elevada densidad de energía es suficiente para vaporizar cualquier tipo de material formando un gas parcialmente ionizado, conocido como plasma, que contiene la información analítica de los elementos presentes en la muestra.<sup>31, 32</sup> Esto convierte a *LIBS* en un método universal de análisis elemental.

Concretamente, el plasma consiste en una nube de vapor constituida principalmente por electrones, iones y otras especies (tanto neutras como excitadas) procedentes del material ablacionado. La información analítica contenida en ese plasma se extrae estudiando, espectral y temporalmente, la radiación que emiten las especies excitadas allí presentes cuando estas regresan a su estado fundamental. Cada elemento posee una huella espectral diferente, emitiendo a longitudes de onda características, lo que permite su identificación inmediata en el espectro de emisión del plasma originado durante el análisis de la muestra. La composición elemental del plasma será equivalente a la del material ablacionado por el pulso láser, revelando así la composición del material en ese punto. La intensidad de un pico, o más exactamente su área integrada, es directamente proporcional al número de especies presentes en la pluma del plasma que emiten a esa longitud de onda. Por tanto, es posible llevar a cabo un análisis cuantitativo de la composición de la muestra mediante

la construcción de rectas de calibración. Para ello es necesario disponer de patrones de referencia certificados. Los resultados serán tanto más exactos cuanto mayor sea la similitud entre las matrices de los patrones y el objeto analizado. Si dichas matrices difieren considerablemente, se obtendrán resultados semi-cuantitativos. En los últimos años, se está utilizando una variante de análisis cuantitativo que no requiere el uso de patrones de referencia para construir rectas de calibración. Dicho modelo se conoce como *CF-LIBS (Calibration-Free LIBS)*<sup>33</sup> y se basa en el cálculo de la temperatura y de la densidad electrónica del plasma a partir de consideraciones de equilibrio termodinámico local.

Los fenómenos físicos involucrados en la técnica *LIBS* son bien conocidos y, considerando como “*tiempo cero*” el momento en que se produce la llegada del pulso láser a la superficie de la muestra, pueden ser resumidos principalmente en tres etapas: i) la vaporización del material dando lugar a átomos libres, ii) la excitación de los mismos y iii) la detección de la luz emitida tras su desactivación. En la Figura 4 se muestra una visión esquematizada del proceso de formación del plasma. Como se observa en la figura, al interrogar la superficie de la muestra con un pulso láser, se produce la ablación del material. Para ello, es necesario que la energía del pulso sea lo suficientemente intensa como para producir fenómenos de sublimación, evaporación y extracción de partículas del material. La eyección del material ablacionado va acompañada de un sonido característico, el cual se origina como consecuencia de la onda de choque creada cuando este material comprime la atmósfera que rodea al plasma. Cuando el láser incide sobre el material ablacionado, se produce la ruptura del vapor (*breakdown*), dando lugar a la formación de un plasma luminoso transitorio de alta temperatura (del orden de varios miles de kelvin) y alta densidad electrónica ( $>10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Debido a ello, el plasma no desaparecerá hasta decenas de microsegundos después de haberse extinguido el pulso láser. El resultado de todos estos fenómenos es un cráter de pocos cientos de micras de diámetro. Por otro lado, cuando se emplean láseres con una anchura temporal de nanosegundos, la interacción láser-materia es lo suficientemente prolongada como para que la transferencia de calor se produzca eficientemente, por lo que el material

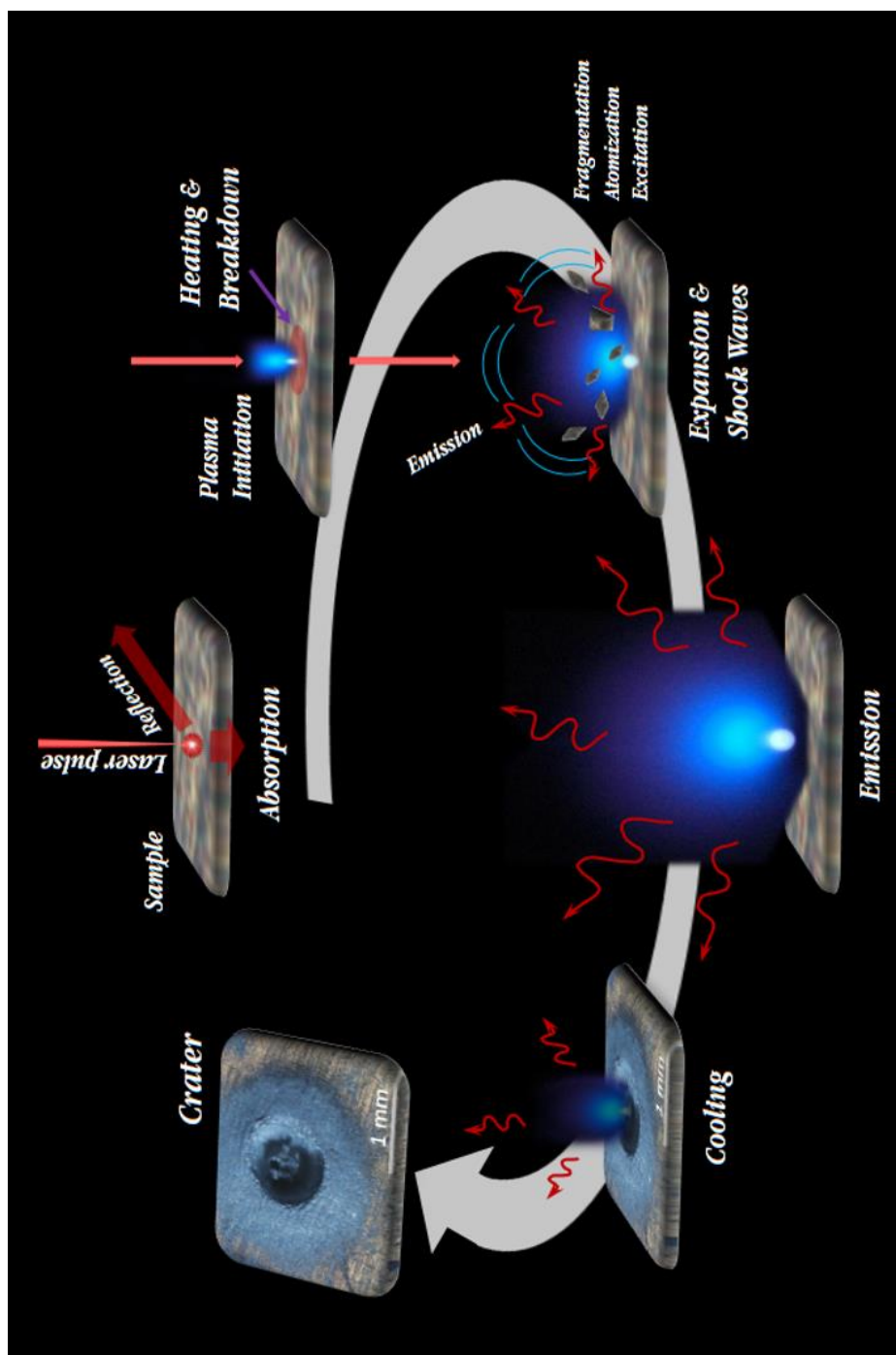


Figura 4. Representación esquemática del proceso de formación del plasma.

se calienta (sufriendo un proceso de fusión y evaporación) provocando que la zona afectada térmicamente sea mayor que el diámetro del haz láser. Cuando la duración del pulso es inferior a 1 ns, únicamente actúan mecanismos de tipo fotomecánico y fotoquímico. En este caso, al tratarse de un proceso prácticamente atérmico, la zona afectada térmicamente es despreciable y, por tanto, el tamaño del cráter coincidirá con el diámetro del haz incidente.

En un intento por mejorar la sensibilidad analítica de la técnica, los investigadores desarrollaron la metodología de doble pulso (*DP-LIBS*), lo que supuso una revolución al proporcionar un claro aumento de la señal obtenida. Los mecanismos responsables de este aumento en la emisión fueron descritos por Scaffidi<sup>34</sup> y Babushok.<sup>35</sup> En resumen, un primer pulso incide sobre la muestra provocando una onda de choque que desplaza al gas circundante y origina el plasma característico de *SP-LIBS*,

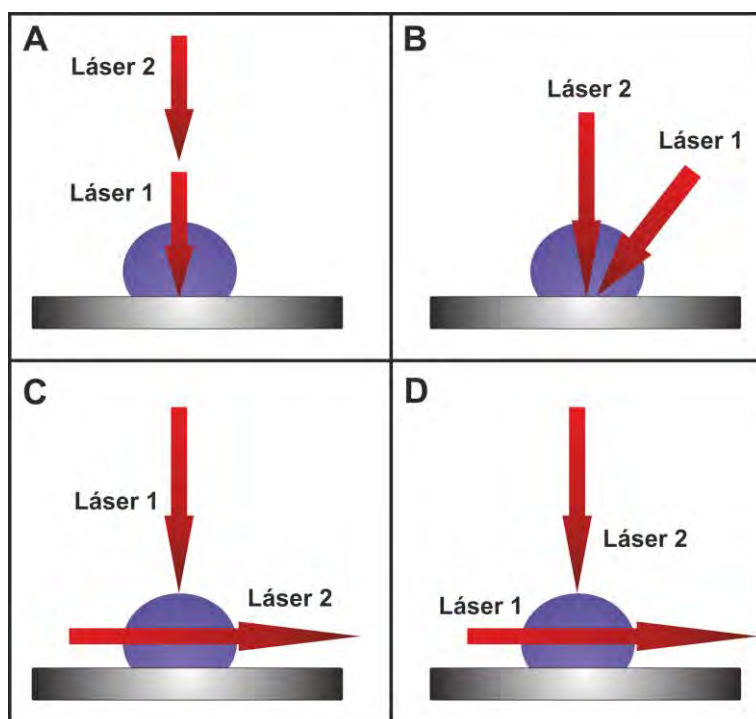


Figura 5. Configuraciones en las que se puede utilizar DP-LIBS: A) colineal, B) haz cruzado, C) ortogonal en modo re-excitación, D) ortogonal en modo pre-ablación.

posteriormente, un segundo pulso retrasado temporalmente respecto al primero se propaga rápidamente por este medio enrarecido e interacciona con la pluma del plasma, re-excitando las especies allí presentes con el consiguiente aumento de la señal.

En *DP-LIBS* se pueden emplear distintas configuraciones:

- *Doble pulso colineal*. Es la configuración de doble pulso más utilizada. En este caso, ambos pulsos inciden perpendicularmente a la superficie de la muestra, tal y como se muestra en la Figura 5A.<sup>36, 37</sup>
- *Doble pulso de haz cruzado*.<sup>38</sup> En esta configuración, como se muestra en la Figura 5B, se hace incidir uno de los dos haces con un ángulo que es distinto de cero respecto a la dirección normal a superficie de la muestra.
- *Doble pulso ortogonal en modo re-excitación*. En la Figura 5C se observa cómo, en esta configuración, el primer pulso alcanza la superficie de la muestra en su dirección perpendicular formando el plasma. Posteriormente, el segundo pulso incide sobre dicho plasma en la dirección paralela al material.<sup>39, 40</sup>
- *Doble pulso ortogonal en modo pre-ablación*. En este caso, como muestra la Figura 5D, los dos pulsos actúan en orden inverso al caso anterior. Primero incide un pulso paralelo a la superficie de la muestra, calentando el material y facilitando la ablación y la formación del plasma por parte del segundo pulso, que actúa en perpendicular.<sup>41, 42</sup>

Cabe destacar que, en doble pulso, el tamaño de la pluma del plasma es mayor comparado con *SP-LIBS*. Igualmente, debemos señalar que el incremento de señal observado en *DP-LIBS* se atribuye en parte a la mayor cantidad de material ablacionado en el proceso, como demuestran los cráteres de mayor tamaño que se obtienen en comparación con una configuración de pulso simple. Este incremento de señal permite mejorar los límites de detección y, consecuentemente, extender el análisis a los elementos presentes como trazas en la muestra.

Respecto al retraso fijado entre ambos pulsos, es necesario tener en consideración que puede jugar un papel determinante en el factor de aumento de la señal,

especialmente en el análisis de muestras en medio líquido, dónde estará estrechamente relacionado con la dinámica de expansión de la burbuja de cavitación.

Es necesario conocer y comprender aquellos factores que afectan al proceso de formación del plasma, ya que la composición del material obtenido experimentalmente va a depender directamente de las características del mismo. Estos factores pueden estar relacionados tanto con el proceso de ablación como con la expansión del propio plasma.

### *Factores que afectan a la formación del plasma*

La naturaleza de un plasma inducido por láser depende de las condiciones de operación este último como, por ejemplo, su longitud de onda, la duración del pulso y su energía. Igualmente, es necesario tener en cuenta las condiciones de enfoque sobre la superficie de la muestra, puesto que de ello dependerá la irradiancia ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) involucrada en el proceso. Además, los mecanismos específicos que gobiernan la forma en que se produce la absorción de la energía en la muestra dependen de la composición de la misma y de la presión del entorno en el que se produzca la evolución del plasma. El efecto de cada uno de estos factores sobre la pluma del plasma y sobre los parámetros objetivos que lo caracterizan (temperatura electrónica y densidad electrónica principalmente) han sido discutidos extensamente en la literatura.<sup>22, 23, 43</sup>

Respecto a la composición de la muestra, es necesario señalar que los efectos de matriz pueden provocar variaciones en los parámetros del plasma. Un claro ejemplo de ello son los broncees, donde la abundancia relativa de los distintos metales puede dar lugar a ablaciones selectivas no estequiométricas de los elementos de menor punto de fusión frente a los de mayor punto de fusión. Esto ocasionará variaciones en la composición de la pluma respecto a la composición exacta de la muestra. Por ello, a la hora de construir una curva de calibración, es necesario utilizar patrones certificados cuya composición sea lo más parecida posible a la muestra que se desea analizar. De lo contrario, podría suceder que unos plasmas se encuentren más



enriquecidos que otros en el metal de menor punto de fusión, aunque el patrón y la muestra contengan el mismo porcentaje de ese metal en su composición. Evidentemente, esto daría lugar a obtener resultados erróneos.

La elección de los parámetros operacionales del láser influye de modo determinante sobre las características finales del plasma generado. Esto es lógico, puesto que el láser interacciona tanto con la superficie de la muestra como con la propia pluma del plasma. En general, será la longitud de onda de los fotones propios de la radiación láser la que determine en qué medida se acoplarán con los estados electrónicos o vibracionales del material. Durante este acoplamiento, el material se calienta hasta una temperatura que vendrá impuesta por el mecanismo de interacción que tenga lugar, produciéndose la ablación del mismo si el valor de la fluencia supera el umbral de daño de dicho material. Tras formarse la pluma del plasma, su densidad puede obstruir parcial o totalmente (*plasma shielding*) la radiación láser incidente dependiendo de la longitud de onda y de la anchura temporal del pulso. Esto implica que no toda la energía del pulso alcanzará la superficie de la muestra. Cabe destacar el trabajo de Hanif y cols.<sup>44</sup> donde se ofrece una visión completa acerca del efecto de la longitud de onda sobre los parámetros del plasma. En dicho trabajo se investiga evolución espacial de la pluma de Cu originada por la acción de pulsos de distintas longitudes de onda: 1064 nm y 532 nm. En general, cuanto menor es la longitud de onda de la radiación láser, mayor será la tasa de ablación y menor el efecto de fraccionamiento.<sup>45-50</sup> Además, la energía absorbida por la muestra y por la propia pluma del plasma también dependerá de la longitud de onda del láser, lo que determinará a su vez que el mecanismo de ablación sea más o menos térmico. En un proceso térmico, los electrones absorben directamente la radiación láser y, posteriormente, la transfieren a la red atómica. Esto conlleva la fusión y vaporización del material y, puesto que las diferencias entre los correspondientes calores de vaporización de los distintos elementos suelen ser muy acusadas, un mecanismo térmico puede inducir un efecto de fraccionamiento bastante considerable. Si la energía del fotón incidente es superior a la energía de enlace entre los átomos del sólido, la radiación láser puede romper la red atómica sin los habituales efectos

térmicos.<sup>51, 52</sup> El efecto de apantallamiento del plasma también depende de la longitud de onda del láser.<sup>53-55</sup> La energía del pulso puede ser absorbida fuertemente por la pluma, siendo este fenómeno tanto más acusado cuanto mayor es la longitud de onda.<sup>54, 55</sup> Los fotones UV penetran en el plasma más eficientemente, por lo que toda su energía puede invertirse en romper los enlaces atómicos de la muestra. Además, puesto que estos fotones UV son de alta energía, contribuyen a disminuir el efecto de fraccionamiento.

Por otro lado, la duración del pulso resulta un parámetro clave para el proceso de ablación como consecuencia de los diferentes mecanismos de disipación de la energía que pueden tener lugar en la muestra. De hecho, la interacción de un pulso de nanosegundos (ns) con el material se produce de forma bastante distinta a la ocasionada por un pulso de femtosegundos (fs), donde la deposición de energía se produce en un tiempo mucho menor. El empleo de pulsos ultracortos favorece la disminución del efecto de fraccionamiento debido al reducido efecto térmico que ocasionan.<sup>56</sup> Así, cuando se emplea un pulso de ns, el material pasa de sólido a líquido y a vapor antes de pasar a formar parte de la pluma del plasma. Además, mientras que la cabeza del pulso se encarga de formar el plasma, la cola del mismo interactúa con la pluma sin llegar a actuar activamente sobre la superficie de la muestra. Sin embargo, en el caso de un pulso ultracorto, la cola del mismo llega tan rápido que no encuentra plasma con el que interactuar.

El efecto de la duración del pulso ha sido igualmente estudiado en muestras sumergidas.<sup>57</sup> Estos autores concluyeron que el empleo de pulsos largos de ns se adapta mejor a esta aplicación de *LIBS* debido a un calentamiento del plasma relativamente lento. Esto ocasiona plumas de mayor tamaño con menor densidad de especies, lo que da lugar a líneas de emisión más intensas con menor anchura a mitad de pico (FWHM). A esto hay que añadir un menor fondo en el espectro al obtenerse una radiación continua de menor intensidad.

Probablemente, uno de los factores que más claramente afectan al proceso de ablación y de formación del plasma es la energía del pulso láser. Obviamente, este parámetro se encuentra muy relacionado con la duración del pulso o, dicho de otro

modo, con la velocidad con la que dicho pulso es dosificado sobre la superficie de la muestra. Este es uno de los motivos por los que es más habitual hablar en términos de irradiancia ( $W / cm^2$ ), es decir, de fluencia ( $J / cm^2$ ) por unidad de tiempo. La determinación experimental de la irradiancia (o de la fluencia) requiere una medición cuidadosa del tamaño del *spot* sobre el cual es enfocado el haz láser. Cuando se incrementa el valor de la irradiancia, tanto la densidad electrónica ( $N_e$ ) como la temperatura electrónica ( $T_e$ ) de la pluma aumentan. Además, cuando se estudia la evolución espacial de estos parámetros a lo largo del eje longitudinal de la pluma (típicamente entre 0.1 y 4 mm de altura) se observa que, mientras que  $N_e$  alcanza su valor máximo cerca de la superficie de la muestra y disminuye al alejarse de esta debido a la recombinación con las especies iónicas,  $T_e$  disminuye ligeramente en los bordes de la pluma como consecuencia del elevado enfriamiento radiativo que se produce en esta zona (la superficie emisora aumenta a medida que se expande el plasma) al convertirse rápidamente la energía térmica en energía cinética de las especies circundantes.<sup>58</sup> La irradiancia influye además en la forma en que se expande el plasma. A altos valores de irradiancia, la pluma posee mayor energía interna y contiene más cantidad de material ablacionado, por lo que es capaz de presionar la atmósfera circundante, logrando expandirse con forma hemisférica. Sin embargo, a menores valores de irradiancia la energía de la pluma es menor, por lo que no es capaz de expandirse muy lejos. Esto se traduce en la obtención de plasmas con forma de disco cuyo núcleo permanece cerca de la superficie de la muestra.

Otro de los factores que influye sobre los parámetros del plasma es el entorno circundante. Tras producirse la evaporación de la muestra, la pluma se expande a velocidad supersónica hacia el ambiente que la rodea. La interacción de la pluma con este entorno es un proceso complejo debido a la aparición de procesos físicos como la deceleración de las especies eyectadas, la interpenetración de los componentes presentes en el ambiente hacia el interior de la pluma, la recombinación radiativa, la formación de ondas de choque, la aparición de *clusters*, etc. Según esto, no sólo debe prestarse atención a la composición de este entorno circundante, sino también a la presión que ejerce el mismo sobre la pluma que intenta expandirse.

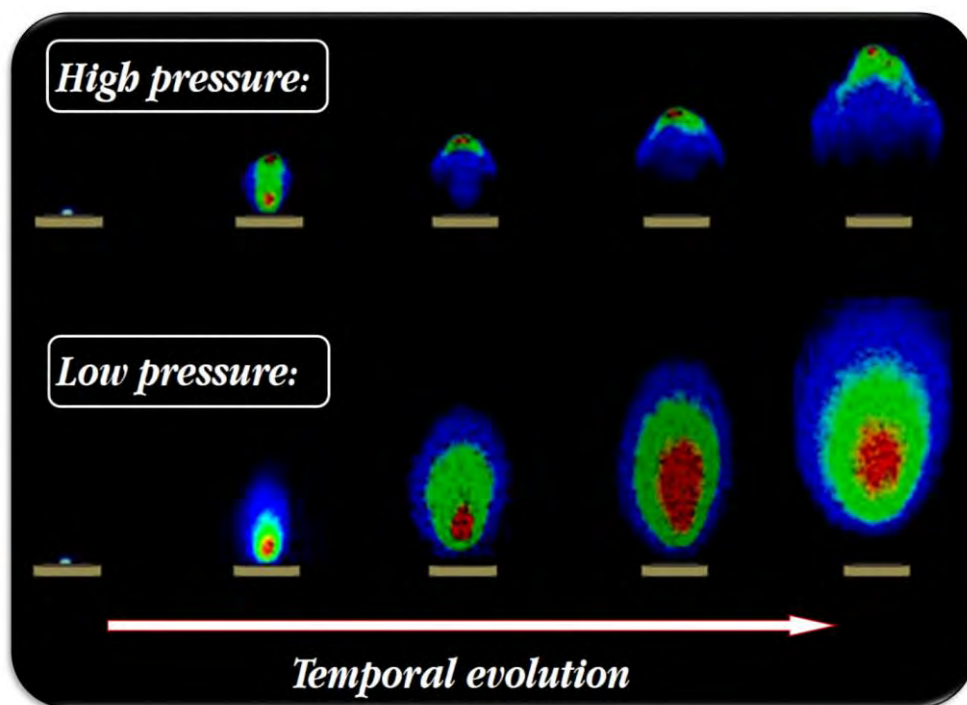


Figura 6. Representación de la influencia espacio-temporal de la presión sobre la expansión del plasma. Figura adaptada de la referencia 30.

En la Figura 6 se muestra la evolución temporal del plasma en función de la presión ambiental. En general, la temperatura electrónica y la densidad electrónica del plasma son menores a medida que disminuye la presión ambiental debido a que se facilita la libre expansión de la pluma y, consecuentemente, un enfriamiento más rápido del plasma. Respecto al efecto sobre la intensidad de emisión, son ilustrativos algunos trabajos que han estudiado este fenómeno sobre muestras de aluminio en un rango de presiones residuales de aire entre 6.7 y 133.3 Pa.<sup>59, 60</sup> En ellos se concluye que la intensidad de emisión del aluminio es menor cuando la presión aumenta. Esta caída se justifica diciendo que, a altas presiones, el ambiente evita la expansión de la pluma por lo que esta interacciona más fuertemente con las moléculas del ambiente. Es decir, se produce una mayor transferencia de energía hacia ellas, por lo que aumenta la recombinación iónica causando una disminución de la cantidad de

especies potencialmente emisoras. A presiones elevadas, del orden de  $10^5$  Pa, el plasma se encuentra más confinado cerca de la superficie de la muestra. Este confinamiento tiene como consecuencia un mayor número de colisiones en la pluma, lo que conlleva un aumento de la intensidad de emisión que, además, se mantiene durante más tiempo. Debemos señalar que el efecto de la presión es muy pequeño en los primeros instantes tras la acción del pulso láser. A tiempos mayores, la interacción con el entorno es mayor, afectado en mayor medida a las características espaciales de la pluma.

Existe una gran dependencia sobre la intensidad, morfología y parámetros característicos del plasma con respecto a la composición química del entorno en que se encuentra.<sup>61</sup> Esto es consecuencia de los distintos valores de densidad, masa, potencial de ionización y demás parámetros térmicos que intervienen en cada caso. El uso de atmósferas controladas de Ar<sup>62-66</sup> y He<sup>67, 68</sup> ha sido tratado en la bibliografía. En general, estos gases suelen dar lugar a espectros de emisión más intensos y con líneas de emisión más estrechas que en el caso del aire. El principal factor que contribuye a una mayor intensidad de emisión es el elevado potencial de ionización de estos gases nobles, lo que disminuye la probabilidad de recombinación iónica con el medio, evitando así que se produzca una rápida pérdida de las especies emisoras. Por otro lado, ambos gases (He y Ar), al tener menor densidad que el aire, facilitan la expansión de la pluma y dan lugar a la formación de plasmas más “fríos”. Como consecuencia, se reduce el número de colisiones entre las especies al disminuir la densidad electrónica y, por tanto, las líneas de emisión aparecen más estrechas.

### 2.3. Configuraciones LIBS para análisis *in-situ*

Esta sección está dedicada a aquellas aplicaciones que requieren de la realización de un análisis *in-situ* y que, por ello, necesitan unos requerimientos especiales respecto a la configuración del instrumento a utilizar.

En muchas ocasiones, no es fácil acceder a la muestra. Además, puede que su

tamaño, valor o la existencia de riesgo para la integridad de la pieza impidan que pueda ser trasladada al laboratorio. En estos casos se debe realizar un análisis *in-situ*, para lo que será necesario disponer de instrumentos robustos, que permitan ser trasladados fácilmente hasta el lugar en cuestión y capaces de obtener unos buenos resultados analíticos. La mayoría de las técnicas no permiten la fabricación de equipos portátiles debido a su complejidad instrumental. Sin embargo, *LIBS* es una de las técnicas que más facilidades ofrece en este aspecto, puesto que su instrumentación es relativamente fácil de integrar en equipos capaces de trabajar en cualquier entorno. Además, *LIBS* no necesita preparación previa de la muestra y su único requisito es que el láser disponga de acceso óptico a la superficie a analizar. Todo ello, unido a la continua reducción de tamaño de los componentes que deben formar parte de un montaje experimental de este tipo, ha sido un excelente caldo de cultivo para la proliferación de equipos capaces de adaptarse a las necesidades demandadas más allá de las puertas de un laboratorio de análisis.<sup>69, 70</sup> También han contribuido a este logro el uso de los láseres de fibra, los espectrómetros compactos y el empleo de cables de fibra óptica para el guiado de la radiación láser y/o de la luz colectada procedente del plasma. Fortes y Laserna han reportado una completa revisión sobre la variedad de instrumentos de este tipo que han sido desarrollados hasta el momento, así como sus distintas aplicaciones.<sup>21</sup> En dicho trabajo, estos instrumentos capaces de realizar análisis *in-situ* aparecen claramente clasificados como: I) equipos portátiles, II) equipos remotos y III) equipos de análisis a distancia (*stand-off*). En la Figura 7 se esquematizan cada una de estas configuraciones.

### *I) Equipos portátiles*

En esta categoría se engloban todas aquellas configuraciones en las que tanto el operador como el sensor *LIBS* se encuentran junto a la muestra. El número de instrumentos portátiles diseñados por distintos grupos de investigación se ha incrementado en los últimos años. A su vez, la aparición de equipos comerciales ha contribuido a acercar *LIBS* a usuarios menos familiarizados con la técnica.

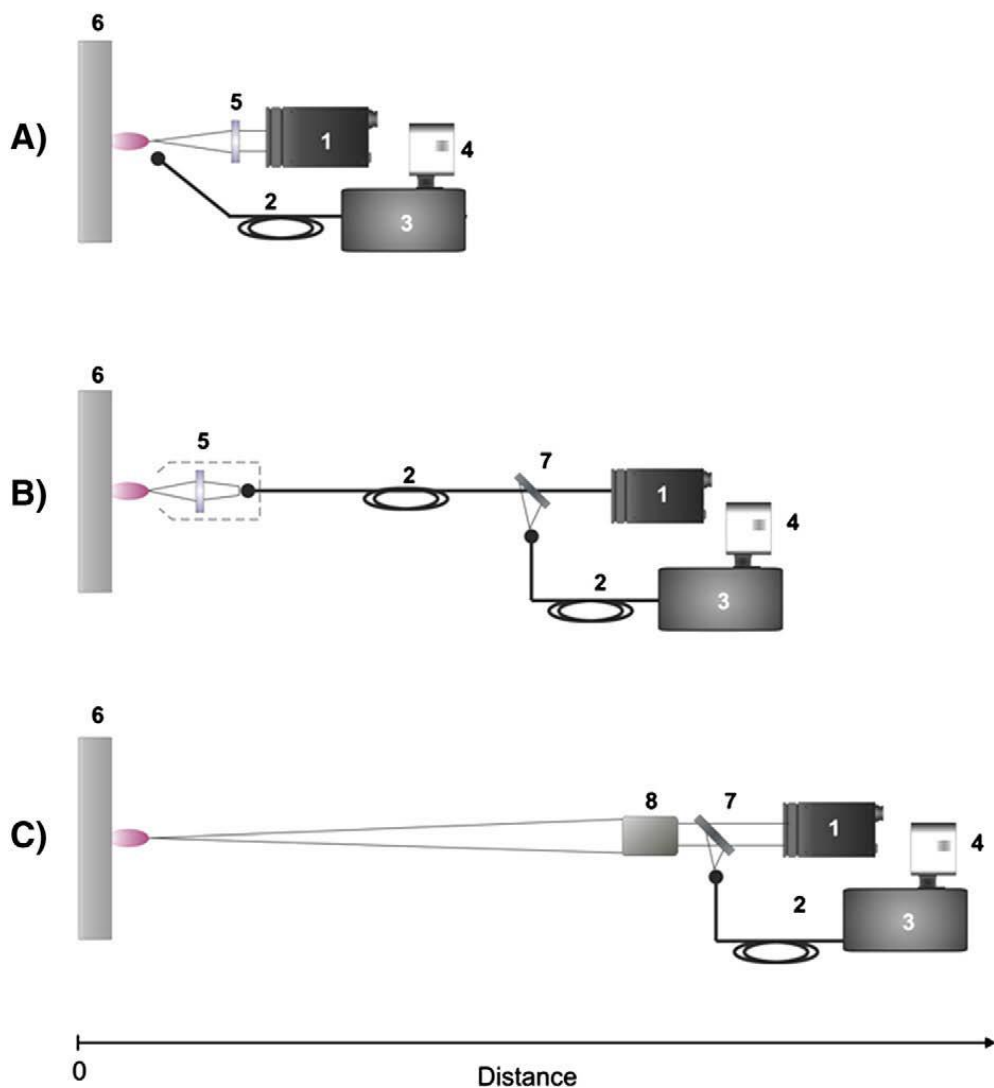


Figura 7 Configuraciones LIBS para análisis in-situ. A) Portátil, B) remoto y C) stand-off. La numeración asignada corresponde a: 1. Láser, 2. Fibra óptica, 3. Espectrómetro, 4. Detector, 5. Lente de enfoque, 6. Muestra, 7. Espejo dicróico y 8. Telescopio.

Figura tomada de la referencia 21 con permiso de los autores.

Debido a la probada fiabilidad y robustez de los láseres de estado sólido, la mayoría de los trabajos reportados suelen utilizar láseres de Nd:YAG que emiten a una longitud de onda de 1064 nm. No obstante, será cada aplicación particular la que determine el tipo de detector necesario, así como el rango espectral utilizado. La mayoría de los sistemas portátiles se basan en la utilización de una sonda de muestreo por donde se libera la radiación láser, la cual suele estar conectada a la unidad principal que contiene la fuente de alimentación, un espectrógrafo, un detector y un ordenador como elementos más destacados. Este tipo de sistemas pueden ser englobados, por ejemplo, en una mochila que el operador transporta en su espalda mientras apoya la sonda sobre el objeto a analizar. Esta configuración ha sido utilizada con éxito en aplicaciones tan variadas como el análisis geoquímico de formaciones cársticas,<sup>70, 71</sup> la determinación de Pb en sedimentos de carretera,<sup>72</sup> el mapeo de edificios de interés patrimonial,<sup>69</sup> el estudio de restos de petróleo en la costa de Galicia,<sup>73</sup> la detección de componentes con riesgo biológico en espacios cerrados,<sup>74</sup> el reconocimiento geoquímico<sup>75</sup> o para analizar materiales de muy distinta naturaleza mediante una configuración de doble pulso.<sup>76</sup>

## II) Equipos remotos

En los equipos remotos el láser y la luz emitida por el plasma son guiados a través de un cable de fibra óptica. En este caso el operador se encuentra alejado de la muestra, incluso a decenas de metros. La utilización de los equipos pertenecientes a esta categoría se encuentra especialmente indicada cuando la muestra no es accesible directamente, en ambientes sometidos a condiciones extremas donde no es posible introducir los componentes electrónicos del instrumento o cuando existe riesgo para la salud o la integridad física del operador.

Los analizadores *LIBS* que operan en modo remoto pueden aportar soluciones a problemas analíticos muy variados. Cada aplicación particular marcará la distancia máxima de análisis requerida y determinará el sistema óptico necesario para enfocar el láser a la salida de la fibra óptica. Neuhauser y cols.<sup>77</sup> publicaron un interesante



informe técnico sobre el diseño de una robusta sonda de muestreo para enfocar el láser tras abandonar la fibra óptica. Es necesario tener en cuenta que el acoplamiento láser-fibra debe realizarse de modo que la radiación incida ligeramente desenfocada en el extremo de fibra ya que, en caso de llevarse a cabo en el foco, es muy probable que esta sufra daños irreversibles.

La mayoría de las aplicaciones de estos equipos remotos se han dirigido hacia la monitorización medioambiental.<sup>78</sup> Igualmente, se ha investigado la sensibilidad de distintos sistemas basados en LIBS remoto para la determinación de contaminantes en sólidos.<sup>79, 80</sup> Otras aplicaciones incluyen, por ejemplo, el análisis de materiales en reactores nucleares,<sup>10, 11</sup> y la determinación de componentes minoritarios en aleaciones metálicas.<sup>81</sup> A todo ello hay que añadir, como se explicará en los próximos capítulos, que hoy es posible obtener la composición química de los objetos presentes en un yacimiento arqueológico subacuático, el cual puede encontrarse sumergido hasta decenas de metros de profundidad.<sup>8, 9</sup>

### III) Equipos de análisis a distancia (*stand-off*)

La otra configuración que puede emplearse para el estudio de una muestra situada lejos del operador es la modalidad *stand-off*. En este caso, tanto la radiación láser como la señal se transmiten a través de un camino óptico abierto a través del ambiente. Normalmente el medio de transmisión es el aire, aunque recientemente se ha demostrado la viabilidad de *stand-off* LIBS (*ST-LIBS*) para llevar a cabo análisis de sólidos sumergidos en agua.<sup>82</sup>

Estos equipos están especialmente indicados en aquellos casos en los que la superficie a analizar es bastante amplia, por ejemplo para llevar a cabo el análisis de la fachada de un edificio.<sup>83</sup> Otras de las aplicaciones donde se ha demostrado la utilidad de *ST-LIBS* son el análisis de explosivos a distancia<sup>20, 84-90</sup> y la exploración espacial. El *Curiosity*, que se encuentra actualmente posado sobre la superficie del planeta Marte, lleva incorporado un sistema de análisis LIBS a distancia para estudiar la composición del material geológico presente en ese planeta.<sup>13-16</sup> Esta aplicación concreta va a cobrar

especial relevancia en los próximos años, puesto que se pretende enviar una nueva misión al planeta rojo en 2020 que contará con una versión mejorada de este instrumento en combinación con otras técnicas espectroscópicas como Raman, infrarrojo o la fluorescencia inducida por láser (*LIF*).

A día de hoy, *LIBS* ya ha sido combinada con otras técnicas en equipos de análisis a distancia obteniéndose muy buenos resultados. Buena prueba de ello son los trabajos que reportan el uso de equipos de análisis a distancia para la identificación de explosivos y sus residuos empleando Raman/*LIBS*<sup>91-93</sup> y para el estudio de otras muestras de distinta naturaleza (vegetación, contaminantes y muestras de interés patrimonial) mediante *LIBS/LIF*.

## 2.4. Aplicaciones

En general, *LIBS* puede ser utilizada sobre cualquier tipo de muestra independientemente de su procedencia o estado de agregación. Por este motivo, son muchos y variados los ámbitos en los que se ha utilizado esta técnica. A continuación, se expondrán brevemente algunas de las aplicaciones más características sobre *LIBS* que pueden encontrarse en la bibliografía.

### 2.4.1. *LIBS* aplicada a la investigación del Patrimonio Cultural

En las últimas décadas, *LIBS* se ha aplicado cada vez más al estudio del Patrimonio Cultural gracias a: i) su habilidad para analizar, de manera no invasiva, cualquier tipo de material, ii) su potencial para detectar tanto componentes mayoritarios como elementos traza de forma rápida y simultánea, y iii) su equipamiento “fácilmente” integrable en instrumentos portátiles capaces de realizar análisis *in-situ* de obras de arte que no pueden ser trasladadas al laboratorio, como edificios históricos, murales pintados, grandes esculturas, etc.

En los últimos años, numerosas técnicas analíticas han sido utilizadas en el análisis

del Patrimonio Cultural con gran exactitud y precisión en los resultados. A pesar de ello, *LIBS* ha demostrado sobradamente sus grandes ventajas frente a estas técnicas. Así, por ejemplo, *SEM-EDX* (microscopía electrónica de barrido con microsonda de Rayos-X) no permite análisis *in-situ* y necesita tratamiento previo de la muestra; *XRF* (fluorescencia de Rayos-X) falla en la detección de elementos con número atómico inferior a 23 y presenta mala resolución en profundidad, ya que hay interferencias entre distintas capas en espesores entre 10-50 micras dependiendo de la matriz; *PIXE* (emisión de Rayos-X inducidos por partículas) requiere un acelerador de iones, lo que limita su uso a aplicaciones especializadas. El empleo de las técnicas láser puede solventar estos inconvenientes en muchos casos. De ahí que *LIBS* haya ofrecido prometedores resultados durante los últimos años en el campo de la arqueología. Prueba de ello, es el elevado número de publicaciones que hacen referencia a la gran variedad de materiales de interés patrimonial que han sido estudiados por esta técnica.<sup>12, 38, 94-99</sup>

Algunos de los objetos de interés patrimonial más comúnmente analizados son: pinturas, metales, cerámicas, biomateriales (huesos), rocas o mármoles. A continuación desarrollaremos algunos ejemplos de estas aplicaciones.

Los pigmentos pueden encontrarse en todo tipo de obras de arte como cuadros, murales, esculturas policromadas o manuscritos. La identificación de estos pigmentos es de gran importancia tanto para la caracterización y datación de la obra (se conoce con bastante exactitud la época en la que comenzaron a usarse la mayoría de los pigmentos) como para la elección del mejor método de restauración. Así mismo, conociendo la naturaleza química y la distribución de estos pigmentos en la obra, se puede obtener información sobre la técnica pictórica empleada o su autenticidad por comparación con otras obras del artista. Actualmente *LIBS* y la microscopía Raman, se encuentran entre los métodos más utilizados para la identificación de pigmentos.<sup>100, 101</sup>

Ambas técnicas permiten llevar a cabo un micro-muestreo mediante el enfoque de la radiación láser, lo que posibilita realizar análisis composicionales con gran resolución espacial sin causar daños significativos al objeto. Prueba de ello son los trabajos reportados sobre el estudio de obras de arte utilizando equipos que integran ambas

técnicas simultáneamente.<sup>102</sup>

El descubrimiento de un nuevo yacimiento arqueológico habitualmente lleva asociada la aparición de objetos cerámicos, resultando este tipo de material muy útil en la datación y caracterización de dichos yacimientos. Ello implica determinar los elementos trazas o minoritarios presentes en la pieza, puesto que dichos elementos suelen ser característicos de la zona geológica de la cual procede el material utilizado para su elaboración.<sup>95, 103, 104</sup> Gracias a la excelente resolución lateral y en profundidad de *LIBS*, es posible realizar simultáneamente un microanálisis tanto del material cerámico, como del pigmento utilizado en su decoración.<sup>94</sup> Igualmente, es posible realizar una rápida clasificación de objetos cerámicos procesando los datos obtenidos por *LIBS* mediante algoritmos basados en redes neuronales artificiales.<sup>105, 106</sup>

Respecto a los objetos de mármol, como esculturas o columnas, *LIBS* se ha aplicado tanto a su caracterización química como a la monitorización del proceso de su limpieza.<sup>38</sup> Otra aplicación interesante de *LIBS*, aunque más de tipo geológico, corresponde a los estudios llevados a cabo en la Cueva de Nerja (Málaga) a fin de estimar su estado de conservación mediante la caracterización de la capa de alteración presente en los espeleotemas,<sup>71</sup> cuya composición se asemeja a la de un mármol.

Existe un gran número de edificios con alto valor arquitectónico y cultural que necesitan actuaciones de conservación, lo que requiere disponer de toda la información posible sobre la composición de los materiales que los constituyen. También en este caso, *LIBS* es capaz de aportar soluciones. De este modo, gracias a la utilización de un equipo *LIBS* portátil, pudo caracterizarse químicamente la fachada de la catedral de Málaga mediante la creación de mapas químicos de distribución de los distintos materiales empleados en su construcción (caliza, arenisca, mármol y mortero).<sup>69</sup>

Los objetos metálicos son los más abundantes y apreciados en arqueología debido a su relativa “corta” edad y a su valor patrimonial intrínseco. Este tipo de piezas se han utilizado extensamente en joyería y obras de arte, así como en la fabricación de herramientas, utensilios y armas. Puesto que el tipo de aleación metálica ha ido evolucionando con el tiempo, sería posible clasificar o catalogar los objetos metálicos

en una época concreta en base a su composición química. Esto es lo que se conoce como método de *datación indirecta*. Siguiendo este planteamiento, el análisis de muestras de bronce mediante *LIBS* ha hecho posible su datación utilizando el contenido de arsénico en las piezas como elemento diferenciador.<sup>107</sup> Además, la información química extraída de la pieza permite conocer detalles acerca de la metodología empleada para su fabricación, así como sobre el material empleado para ello. El análisis químico y el conocimiento de la estructura de objetos de base metálica, por ejemplo monedas, permite obtener valiosa información sobre su marco histórico y social.<sup>96, 108</sup> Ejemplo de ello fue la caracterización de varios objetos metálicos y cerámicos procedentes de diversos yacimientos de Creta (Grecia).<sup>94</sup>

La obtención de perfiles en profundidad ha sido de gran utilidad para el estudio de una amplia gama de materiales de interés cultural. Como ejemplos representativos pueden citarse los estudios de murales romanos en Pompeya,<sup>109</sup> la caracterización de cerámicas de la Edad de Hierro procedentes de Turquía,<sup>110</sup> el análisis de pinturas multicapa<sup>111</sup> o la caracterización de artefactos metálicos.<sup>112</sup>

Igualmente, debe mencionarse la utilidad de *LIBS* para la investigación sobre material bio-arqueológico. Así, por ejemplo, se ha evaluado la influencia de la degradación biológica y el efecto ambiental sobre huesos arqueológicos correspondientes a tres dinastías egipcias diferentes.<sup>113</sup>

#### 2.4.2. *LIBS* en líquidos

Uno de los aspectos más novedosos del trabajo que aquí se presenta radica en la ampliación del campo de aplicación de *LIBS* a un nuevo entorno poco accesible hasta ahora: el submarino. Por ello, se prestará especial atención a aquellos trabajos que hacen referencia al uso de *LIBS* en medio líquido, explicando los fundamentos generales sobre la formación del plasma en este medio y cómo afecta la presión del líquido a la expansión de la pluma. Los análisis de muestras líquidas y de sólidos sumergidos merecen ser tratados por separado.

## I) Fundamentos generales

En líquidos, la formación del plasma se apoya en los mismos mecanismos que tienen lugar en sólidos y gases, es decir, tanto en la ionización por cascada electrónica como en la ionización directa a través de absorción multi-fotónica.<sup>114</sup> El umbral de irradiancia requerido para la formación del plasma dependerá de las propiedades del medio, concretamente de su energía de ionización y de la cantidad de impurezas presentes en el mismo.

En general, la intensidad de emisión de los plasmas generados en el seno de un líquido es inferior a la de aquellos generados en un ambiente gaseoso. En primer lugar, el proceso es menos eficiente en agua como consecuencia de: la absorción de luz por parte del medio, la dispersión debida a partículas o a microburbujas<sup>115, 116</sup> y la disminución de energía por evaporación del líquido. Por otro lado, un plasma generado en el interior de un líquido, sufre el confinamiento de su pluma como consecuencia de la alta densidad e incompresibilidad del medio circundante, lo que afecta a la evolución del plasma y a la señal *LIBS*. Debido a este efecto de confinamiento del plasma, su expansión se produce más lentamente, dando lugar a temperaturas y presiones mayores a las encontradas en un ambiente gaseoso. Así, el plasma recién formado posee una elevada densidad, lo que puede causar un fuerte apantallamiento de la radiación correspondiente a la cola del pulso.<sup>19</sup> La fracción de energía absorbida por el plasma depende de la duración del pulso, de su longitud de onda, de las condiciones de enfoque y de su irradiancia con respecto al umbral de formación de la burbuja. La tendencia general es que pulsos más cortos y de menor energía conducen a una menor absorción por parte del plasma, pero a mayores pérdidas de energía por evaporación del líquido. Esta fuerte atenuación de la luz debida a la densidad del plasma reduce la irradiancia efectiva depositada sobre la muestra sumergida y, consecuentemente, disminuye las correspondientes tasas de ablación y la señal *LIBS*.

Como se ha mencionado, el plasma, en sus primeros instantes de vida, posee una elevada densidad electrónica.<sup>117</sup> Debido a ello, la emisión debida al *bremssstrahlung*

(voz alemana derivada de “*bremsen*” frenado y “*strahlung*” radiación) es muy intensa. Este tipo de emisión deriva del proceso de frenado de los electrones, siendo continua y análoga a la radiación del cuerpo negro.

El plasma se enfría rápidamente a medida que se expande debido a que gran parte de su energía se transforma en energía mecánica, mientras que otra parte se invierte en evaporar el líquido. Esto favorece la recombinación ion-electrón, cuya emisión es también continua, lo cual afecta a la señal *LIBS* de varias formas: acortando el periodo de emisión del plasma, que será del orden pocos microsegundos o menos,<sup>118, 119</sup> proporcionando espectros donde se observa un elevado fondo correspondiente al continuo de emisión y aumentando la anchura de las líneas de emisión debido tanto al efecto *Stark* como a la auto-absorción ocasionada por la alta densidad del plasma.

En los instantes iniciales, el plasma generado comienza a expandirse a velocidad supersónica, comprimiendo el líquido circundante al tiempo que se generan ondas de choque cuya presión puede superar los 10.000 bar.<sup>120</sup> Además, el plasma, que se encuentra a alta temperatura, genera una delgada capa de vapor a su alrededor. El líquido circundante, al evaporarse, se expande adiabáticamente, contribuyendo a la aparición y al crecimiento de una cavidad en cuyo interior se encuentra el plasma.<sup>114</sup> Durante el crecimiento de esta burbuja, su presión interna va disminuyendo debido al aumento de volumen y a la condensación del vapor a través de la interfase, lo que causa una disminución de la presión de vapor en el interior de la burbuja.

La calidad de los espectros obtenidos mediante *SP-LIBS* en líquidos depende, en gran medida, de la optimización de todos los parámetros implicados en el proceso de adquisición, principalmente del tiempo de integración y del retraso de adquisición. Los límites de detección típicos cuando se emplea *SP-LIBS* en líquidos oscilan entre 10 y 100 ppm.

La excitación mediante doble pulso incrementa notablemente la señal *LIBS*.<sup>121-126</sup> En líquidos, el primer pulso láser induce la formación de una burbuja de cavitación, mientras que el segundo excita el plasma en el interior de la burbuja donde se ha generado un entorno de vapor. Los espectros obtenidos de este modo contienen líneas relativamente estrechas en comparación con los obtenidos en líquidos mediante

*SP-LIBS*. El motivo es que el plasma se expande más fácilmente en el interior de la burbuja generada por el primer pulso, por lo que el número de colisiones en el plasma es considerablemente inferior.<sup>121, 127, 128</sup> La menor densidad del plasma también conlleva un menor fondo del espectro como consecuencia de una menor emisión debida al *bremssstrahlung*, por lo que las líneas espectrales emergen del continuo antes que en *SP-LIBS*. Además, en doble pulso se observa un aumento del tiempo de vida del plasma, indicando que el plasma se enfría más lentamente.

La intensidad de la señal obtenida en *DP-LIBS* depende, de un modo crítico, del retraso entre pulsos utilizado.<sup>129</sup> En el caso particular de un líquido, este retraso debe optimizarse teniendo en consideración los tiempos de expansión de la burbuja generada por el primer pulso. Cuando se utiliza doble pulso, la señal disminuye a medida que aumenta el retraso entre pulsos ya que, al aumentar el radio de curvatura de la burbuja de cavitación, va aumentando su capacidad de desenfoque, lo que afecta tanto a la radiación láser incidente como a la radiación procedente del plasma que debe ser colectada para obtener la información analítica referente a la muestra. Sin embargo, cuando la burbuja se encuentra totalmente expandida, la reflectividad de la interfase vapor-líquido es máxima. Debido a ello, la emisión del plasma sufre múltiples reflexiones internas, lo que da lugar a la formación de un punto luminoso en el centro de la burbuja que alcanza su máximo brillo en este momento de máxima expansión.<sup>130</sup> La radiación procedente de este punto central es colectada por el sistema óptico de colección. De este modo es posible conseguir la información contenida en las capas más externas del plasma cuya emisión, de no ser reflejada en la interfase de la burbuja, se perdería.

## II) Efecto de la presión del líquido

El efecto de la presión del líquido sobre la señal *LIBS* se ha estudiado con el propósito principal de desarrollar su aplicación a profundidades oceánicas.<sup>131-133</sup> Se encontró que este efecto depende en gran medida de la energía del pulso láser y de las líneas espectrales seleccionadas. En general, el efecto de la presión es menor



cuando se trabaja con pulsos de baja energía (hasta 30 mJ) especialmente para el análisis e elementos ligeros como Na, Ca o Li.<sup>133</sup> El tiempo de vida del plasma no parece depender de la presión del líquido en el rango entre 1 y 270 bar. Igualmente, la densidad del plasma en sus primeros instantes de formación no parece verse afectada por la presión hidrostática. Sin embargo, como era de esperar, la expansión del plasma sí que se encuentra claramente obstaculizada a altas presiones del líquido. El plasma, en sus primeros instantes de vida, siempre posee una alta presión (del orden de 1000 MPa),<sup>120</sup> por tanto, la considerablemente menor presión del medio circundante no es capaz de ejercer una influencia sobre este plasma. A medida que la presión del plasma va disminuyendo, la presión externa comienza a confinarlo, causando un aumento de su temperatura y de su densidad electrónica. Esto conlleva un aumento de la energía del plasma, que ocasiona la intensificación de la señal colectada, así como una mayor anchura de las líneas espectrales como consecuencia tanto del efecto *Stark* como de la auto-absorción generada en el seno del plasma confinado.

Recientemente se ha llevado a cabo la detección de elementos en agua de mar a presiones equivalentes a 4000 m de profundidad (40 MPa) mediante *SP-LIBS*.<sup>134</sup> Los resultados obtenidos, relativos tanto al efecto de la presión sobre el plasma en su etapa más temprana de formación como sobre el ensanchamiento de las líneas espectrales, coinciden con los alcanzados a bajas presiones.

Respecto al efecto del ancho temporal del pulso láser en relación a la presión, podemos encontrar estudios que reportan una mayor intensidad *LIBS* cuando se utilizan pulsos más largos. Concretamente, este efecto ha sido estudiado utilizando pulsos con anchos temporales entre 20 ns y 150 ns y una energía de 25 mJ en el rango de presiones entre 0.1 - 30 MPa.<sup>135</sup> Al aumentar la duración del pulso láser, los autores observaron una escasa dependencia de la anchura espectral de las líneas con la presión hidrostática. Sin embargo, esta dependencia era mucho más acusada empleando pulsos cortos, observándose un claro aumento de la anchura de las líneas a altas presiones ocasionada por la mayor influencia de la densidad del plasma cuando se emplean pulsos láser de menor duración.

A medida que aumenta la presión del líquido, reduciéndose el radio y el tiempo de vida de la burbuja,<sup>136</sup> el retraso óptimo entre pulsos para la excitación por doble pulso se desplaza hacia tiempos menores, llegando incluso a equipararse con la excitación por pulso simple en términos de densidad del plasma, ensanchamiento de línea e intensidad del continuo espectral. Esto es equivalente a decir que la excitación por doble pulso pierde eficiencia a altas presiones ( $> 100$  bar).<sup>137</sup> El rango de presiones en el que *DP-LIBS* puede suponer una ventaja puede ampliarse intentando generar una burbuja de mayor tamaño, por ejemplo aumentando la energía del primer pulso.

### III) *Análisis de muestras líquidas*

Cuando se utiliza la espectroscopía de plasmas inducidos por láser sobre una muestra líquida, el objetivo suele ser el estudio de sus impurezas.<sup>138</sup> Cuando un pulso láser es enfocado en el seno de un líquido, se produce un rápido calentamiento del mismo (con la consecuente pérdida de energía) seguido de la formación de una burbuja y de la formación de ondas de choque. El tiempo de vida del plasma generado es muy corto debido a los abundantes procesos de recombinación ion-electrón que tienen lugar. Consecuencia directa de ello es la señal relativamente pobre que se obtiene al trabajar con pulso simple. A pesar de ello, *SP-LIBS* se ha utilizado, por ejemplo, para determinar Ca y Mg en solución acuosa,<sup>139</sup> o para la caracterización química de petróleo crudo.<sup>73</sup> Esta última aplicación nos demuestra que, cuando hablamos de líquidos, lo hacemos en el sentido más amplio de la palabra. Si bien lo más frecuente es que nos refiramos a una fase acuosa, también es posible llevar a cabo la determinación de analitos en otro tipo de disolventes, por ejemplo de tipo orgánico. De hecho, es necesario mencionar que el efecto de matriz es mucho más importante en fase líquida que en un entorno gaseoso. Así, cuando se realiza el análisis en disolventes orgánicos, la intensidad de emisión de algunos elementos, por ejemplo Li, puede multiplicarse hasta por 4 en relación a la intensidad del mismo elemento obtenida en agua.<sup>118</sup> Este hecho se ha relacionado con las propiedades físico-químicas de estos disolventes, tales como su menor temperatura de ebullición,

su menor capacidad calorífica, y su menor calor de vaporización. Todo ello propicia una excitación atómica más eficiente. Igualmente, se han reportado diferencias respecto al agua en las ondas de choque y en el desarrollo de la burbuja de cavitación en estos disolventes orgánicos,<sup>115</sup> con las consecuencias que ello acarrea para la evolución del plasma.

El primer análisis *LIBS* de una masa de líquido mediante excitación con pulso simple y doble pulso fue reportado por Cremers y sus colaboradores en 1984.<sup>118</sup> Por supuesto, tras este trabajo seminal, el esfuerzo de muchos otros investigadores ha dado lugar a interesantes trabajos sobre esta aplicación, como la detección de fugas en la industria o en plantas de energía,<sup>118, 140, 141</sup> el estudio de aguas contaminadas,<sup>119, 142</sup> de corrientes geotérmicas a profundidades oceánicas,<sup>131, 134</sup> o el análisis de líquidos contenidos en recipientes transparentes.<sup>143</sup>

Cuando se analizan muestras líquidas, la señal obtenida adolece de una gran variabilidad pulso a pulso puesto que se trata de un proceso probabilístico. Este proceso está gobernado por un umbral que depende de la concentración y del estado en que se encuentren las impurezas contenidas en el líquido, ya sea en forma disuelta, coloidal o formando partículas de mayor tamaño.<sup>119, 144</sup> Otra fuente de inestabilidad de la señal es la presencia de gases disueltos, ya que originan burbujas en el seno del líquido. Estas burbujas causan la dispersión del haz láser, pudiendo actuar incluso como centros preferenciales de formación del plasma.<sup>145</sup>

La configuración más habitual para trabajar en medio líquido es *DP-LIBS*, ya que proporciona una mayor sensibilidad, líneas de emisión más estrechas y un menor *background* en comparación con *SP-LIBS* convencional. En este caso, el primer pulso genera la burbuja de cavitación creando una interfase transitoria de tipo gaseoso en cuyo interior impactará el segundo pulso para originar el correspondiente plasma. De ahí que el retraso entre pulsos sea una variable crítica, puesto que ello determinará el tamaño que tendrá la burbuja cuando incida el segundo pulso. Los aspectos relacionados con la dinámica de formación de la burbuja han sido bien reportados en la literatura.<sup>146</sup> Lazic y cols. estudiaron la transmisión de la luz a través de la burbuja de cavitación formada sobre muestras metálicas, así como las propiedades ópticas del

vapor generado en el interior de esta burbuja y el efecto de los parámetros experimentales sobre la reproducibilidad y la dinámica de expansión de la burbuja en *DP-LIBS*.<sup>147</sup>

En los primeros instantes de aparición de la burbuja su presión interna es muy alta, expandiéndose demasiado rápido como para poder establecer un equilibrio con la presión hidrostática del líquido. Sin embargo, llega un momento en el que la presión en el interior de la burbuja pasa a ser menor que la presión ejercida por el medio circundante. A partir de entonces, la expansión de la burbuja se ralentiza y acaba por detenerse. En este punto, la energía cinética del líquido durante la expansión de la cavidad se ha transformado en energía potencial de la burbuja expandida.

En *DP-LIBS*, cuando la burbuja se encuentra suficientemente expandida, se produce un considerable desenfoque del segundo pulso láser al penetrar en el interior de la cavidad. Como resultado se obtienen cráteres de mayor diámetro y la eficiencia de ablación disminuye. Además, en el interior de la burbuja, la condensación del vapor no ocurre de forma uniforme, lo que perturba la distribución de intensidad del haz dando lugar a un contorno irregular de los cráteres.<sup>147</sup>

El radio máximo de la burbuja generada por la acción del pulso láser aumenta con la energía del pulso<sup>136</sup> y con la duración del mismo.<sup>117</sup> En el interior de la cavidad totalmente expandida, la temperatura del vapor se asemeja a la del líquido que lo rodea y la presión es la correspondiente a la presión de vapor. En este punto, la presión de vapor es mucho menor que la presión hidrostática ejercida por el líquido, por lo que la burbuja comienza a encoger. Cuando el colapso de la burbuja llega a su límite se produce un aumento de la temperatura y de la presión del gas en su interior, lo que puede dar lugar a la aparición de otra onda de choque y a la re-expansión de la cavidad. Estas oscilaciones pueden continuar durante varios ciclos en un tiempo total del orden de milisegundos.<sup>130, 148</sup> Cuando la burbuja se genera sobre un sólido sumergido, esta adquiere forma semiesférica, ya que la burbuja no puede expandirse en dirección a la superficie del sólido.

En una revisión bibliográfica realizada por De Giacomo y cols.<sup>121</sup> se proporciona

una descripción general sobre los aspectos básicos del uso de *LIBS* bajo agua y sobre las peculiaridades de *DP-LIBS* como una buena herramienta para el análisis elemental de líquidos y de sólidos sumergidos.

#### IV) *Análisis de sólidos sumergidos en líquidos*

El análisis de sólidos sumergidos es de gran importancia en campos como la arqueología, la detección de yacimientos mineralógicos bajo el mar o el estudio de la bio-actividad en aguas naturales a través del análisis de los lechos marinos.<sup>149</sup>

Al usar *SP-LIBS*, la ablación de superficies en contacto con un líquido es mucho más eficiente que en una atmósfera gaseosa. La causa es la formación de una onda de presión acústica de gran intensidad y duración.<sup>150, 151</sup> Por tanto, en estas condiciones, los efectos mecánicos y fototérmicos desempeñan un papel importante en la formación del plasma. Estas ondas de choque no sólo son capaces de extraer aquellas capas que ya han sido vaporizadas, sino también el material fundido. De este modo, se reduce el umbral de ablación de modo considerable.<sup>151</sup> Sin embargo, esto no tiene por qué ir acompañado de un aumento de la señal *LIBS*, ya que el mayor confinamiento del plasma ocasiona un enfriamiento más rápido del mismo.

Durante la ablación láser de un material inmerso en un líquido podemos distinguir varias fases. En primer lugar, el pulso láser provoca la evaporación de la muestra ayudado por el plasma caliente que se forma en primera instancia. Típicamente, esto ocurre durante los primeros 100 ns.<sup>152</sup> Durante los varios cientos de ns posteriores, se produce la evaporación explosiva<sup>153, 154</sup> y la expulsión del material fundido debido a las ondas de choque que se dirigen hacia la superficie de la muestra.<sup>124, 127, 155</sup> Estas partículas suelen tener un tamaño considerable y muestran un comportamiento emisor similar al cuerpo negro, por lo que contribuyen a elevar el fondo del espectro *LIBS*.<sup>156</sup> Por otro lado, las partículas que proceden del proceso de ablación o que se han agregado posteriormente para formar *clusters*,<sup>145, 157</sup> suelen acumularse en las proximidades de la superficie de la muestra. Estas partículas empeoran la calidad del espectro llegando incluso a evitar la obtención de los mismos, ya que ocasionan

pérdidas de energía por dispersión de la radiación láser o entorpecen la llegada hasta el detector de la luz procedente del plasma.

Durante el proceso de contracción de la burbuja, después de varios cientos de microsegundos tras la llegada del pulso láser, la disminución de volumen vuelve a propiciar que se alcancen grandes presiones y temperaturas, lo que conduce a una nueva expulsión de material.<sup>158</sup>

Normalmente el ancho temporal del pulso empleado en un análisis *LIBS* es inferior a 10 ns. Sin embargo, al utilizar pulsos más largos para analizar sólidos inmersos en líquidos, se mejora la calidad de los espectros adquiridos.<sup>57, 156, 159</sup> En estos casos, la tasa de ablación es menor,<sup>57</sup> ya que la cola del pulso puede ser absorbida más eficientemente por el plasma antes de alcanzar la superficie de la muestra. Recordemos que el plasma generado por la cabeza del pulso se encontraría confinado por el líquido, propiciando una alta densidad electrónica y facilitando la absorción de energía correspondiente a la cola del pulso. Es esta absorción de energía la que ocasiona una re-excitación de la pluma (incrementando la intensidad *LIBS*) y facilita la expansión del plasma disminuyendo la intensidad del fondo espectral. Concretamente, Sakka y cols.<sup>159</sup> evaluaron el efecto de la duración del pulso sobre la ablación de una muestra de Cu sumergida en agua. Mediante imágenes de *shadowgrafía* observaron que pulsos de más de 150 ns mejoraban los resultados respecto a *SP-LIBS* convencional. Bajo estas condiciones, el relativamente lento calentamiento de la pluma genera plasmas de mayor tamaño y menos densos, por lo que los espectros correspondientes presentan líneas de emisión más estrechas y un continuo más débil.

Al igual que ocurre en el análisis de muestras líquidas, una configuración de doble pulso produce un aumento en la intensidad de la señal de hasta 2 órdenes de magnitud en comparación con una configuración de pulso simple.<sup>121, 123, 160</sup>

Paralelamente, se observa una mayor cantidad de material ablacionado<sup>123</sup> debido a la presencia de la burbuja de cavitación generada por el primer pulso, lo que permite trabajar en una interfase sólido-vapor. Sin embargo, no es posible explicar la mejora de los resultados atendiendo únicamente a este aumento de las tasas de ablación. Para

justificar correctamente el aumento de señal obtenido al utilizar *DP-LIBS*, es necesario tener en cuenta todos los procesos implicados en la evolución de la burbuja de cavitación explicados en los anteriores apartados de este capítulo.<sup>161</sup> Otra de las ventajas reportadas del uso de *DP-LIBS* para el análisis de sólidos sumergidos es una mejor estequiometría del plasma, especialmente en el caso de las aleaciones de cobre, donde suele ser común la aparición del fenómeno de fraccionamiento y del correspondiente error asociado en los resultados finales.<sup>160, 162</sup>

Una buena alternativa para analizar sólidos sumergidos es conseguir una interfase sólido-gas en el seno del líquido utilizando un flujo de gas que evacue el agua de la superficie de la muestra. Las primeras medidas *LIBS* bajo agua utilizando un flujo de gas fueron reportadas por Beddows y sus colaboradores en 2002.<sup>163</sup> En este caso no es necesario crear una burbuja de cavitación, sino que es el flujo de gas suministrado quien se encarga de evacuar el agua de la superficie de la muestra para acondicionar una interfase sólido-gas. De este modo se evitan todos los inconvenientes derivados de trabajar en una interfase sólido-líquido. Además, cabe señalar que esta configuración permite operar también en aguas turbias, posibilitando la investigación en aquellas zonas cercanas al fondo marino donde es normal encontrar gran cantidad de partículas en suspensión. La utilización de este flujo de gas ha sido la opción elegida para desarrollar interesantes aplicaciones relacionadas, por ejemplo, con el análisis de residuos nucleares<sup>10, 11</sup> o con el estudio de materiales arqueológicos localizados en el fondo marino usando tanto *SP-LIBS*<sup>8</sup> como *MP-LIBS*.<sup>9</sup> Esta última aplicación arqueológica se tratará más detenidamente en próximos capítulos.

### 2.4.3 Otras aplicaciones de LIBS

A continuación, se expondrán otras aplicaciones de *LIBS* que también merecen ser destacadas.

#### *D) Caracterización de superficies, perfiles de profundidad e imaging*

Desde su aparición, *LIBS* ha demostrado sobradamente su potencial para llevar a cabo el análisis de superficies (enfocando la radiación láser en un punto o una línea), para caracterizar espesores en materiales laminados<sup>164, 165</sup> o para construir mapas químicos bidimensionales.<sup>69, 166</sup>

Como se ha descrito en la sección anterior, en comparación con otras técnicas analíticas, *LIBS* presenta una serie ventajas (buena resolución lateral y en profundidad, sensibilidad superficial y flexibilidad para optimizar la gran mayoría de los parámetros de la técnica en función de cada caso particular) que la convierten en una candidata ideal para la caracterización de superficies. Algunos ejemplos interesantes incluyen aplicaciones tan dispares como la determinación de componentes trazas en dientes,<sup>168</sup> la detección de metales pesados en tejidos vegetales,<sup>169</sup> o el estudio de la distribución espacial de los elementos químicos en espeleotemas.<sup>170</sup>

El uso de *LIBS* para la realización de perfiles de profundidad en muestras laminadas como, por ejemplo, recubrimientos o galvanizados, se ha demostrado con creces utilizando varias configuraciones. La monitorización de las líneas de emisión características de cada una de las capas permite observar cómo disminuye la intensidad del elemento presente en la capa más superficial a medida que aumenta la intensidad del elemento característico de la siguiente capa. A partir del número de pulsos necesarios para alcanzar la interfase y conociendo la tasa de ablación por pulso, es posible estimar el espesor de cada una de las capas. Factores como la longitud de onda del láser, la duración del pulso y el perfil del haz, afectan claramente al perfil de profundidad.<sup>171</sup> Así, en la literatura se han descrito diferentes configuraciones experimentales para mejorar la resolución en profundidad de la técnica. En este sentido, se puede destacar el uso de láseres de femtosegundo (*fs-LIBS*) para analizar



capas de Ti de 213 nm sobre silicio,<sup>172</sup> la utilización de doble pulso ortogonal (*DP-LIBS*) para la caracterización de materiales cerámicos multicapa<sup>164</sup> o el empleo de la excitación mediante multi-pulsos (*MP-LIBS*) para el estudio de aceros galvanizados.<sup>165</sup>

Otra de las aplicaciones de *LIBS* es la creación de mapas químicos en 2D (o incluso en 3D). Estos mapas permiten disponer, de una forma simultánea y bastante intuitiva, de toda la información acerca de la distribución de los elementos a lo largo de la superficie de la muestra. Para ello se asigna un código de colores a cada uno de estos elementos. La resolución de estos mapas químicos dependerá del número de puntos analizados por cm<sup>2</sup>, donde el límite vendrá impuesto por la resolución lateral del experimento. Mediante esta técnica es posible realizar mapas composicionales de muestras tan pequeñas como, por ejemplo, un diente<sup>173</sup> o tan grandes como la fachada de un edificio.<sup>69</sup> Es necesario destacar un completo *review* publicado recientemente sobre este tipo de mapeos por *LIBS*.<sup>174</sup>

## II) Aerosoles

*LIBS* también se ha empleado con éxito en el análisis de aerosoles.<sup>30, 31</sup> La interacción entre las partículas discretas y el plasma inducido por el láser, presenta algunas complejidades que afectan directamente al análisis de aerosoles por *LIBS*. Debido a ello, en los últimos años se han publicado varios trabajos referentes a la interacción plasma-partícula y a sus implicaciones tanto en *LIBS*<sup>175</sup> como en LA-ICP.<sup>176</sup> Entre los inconvenientes más importantes a la hora de realizar un análisis *LIBS* de aerosoles de tipo cuantitativo, se encuentran los efectos de matriz y de fraccionamiento.<sup>177</sup> Por ello, varios autores han intentado mitigar estos efectos. En este sentido, Windom y Hanh propusieron una novedosa configuración denominada *laser-ablation-LIBS* (*LA-LIBS*).<sup>178</sup> Si, además, el volumen que debe ser analizado presenta una baja densidad de partículas, el análisis de partículas individuales cobra especial importancia.<sup>106</sup> Hoy en día, están apareciendo nuevas configuraciones o metodologías dirigidas a solucionar este problema.<sup>179</sup>

Por su relevancia y novedad, merece una mención especial el análisis de partículas discretas y nanopartículas mediante las configuraciones conocidas respectivamente

como *optical catapulting* (OC-LIBS) y *optical trapping* (OC-OT-LIBS), las cuales necesitan de un montaje experimental algo más complejo de lo que es habitual en LIBS. De este modo, tras depositar la muestra que se desea analizar en forma disgregada sobre un porta de vidrio, esta se “catapulta” verticalmente haciendo incidir un pulso láser desde abajo para, acto seguido, analizarlas mediante otro pulso láser que incide en ortogonal a la dirección de propagación de las partículas. Esta configuración de *optical catapulting* ha sido aplicada con éxito para la detección de residuos de explosivos en huellas humanas.<sup>180</sup> Dando un paso más hacia el desarrollo de esta novedosa modalidad de análisis, surgió la configuración de *optical trapping* añadiendo un tercer láser. Este láser adicional, que opera en modo continuo, incide desde abajo en dirección perpendicular al porta de vidrio, consiguiendo que las nanopartículas previamente catapultadas queden suspendidas (incluso durante unas pocas horas) a la espera de ser analizadas ortogonalmente por LIBS. De este modo, los autores consiguieron llevar a cabo el análisis de partículas individuales, concretamente de grafito, níquel y óxido de aluminio de hasta 100 nm de diámetro.<sup>181</sup>

### III) Monitorización medioambiental

El estudio de los aerosoles presentes en la atmósfera y del grado de contaminación de los suelos, son dos de los pilares medioambientales más frecuentemente afectados por la contaminación debida a metales pesados. Estos metales contaminantes, normalmente de origen antropogénico, han sido analizados por LIBS de forma efectiva.<sup>28, 29</sup>

Paralelamente, LIBS puede ser una herramienta adecuada para llevar a cabo estudios *in-situ* y en tiempo real sobre la distribución en suelos de aquellos nutrientes que juegan un papel decisivo en el desarrollo de la vegetación, lo cual pueden afectar al rendimiento de los cultivos cuando su concentración no es la apropiada.<sup>182, 183</sup> Igualmente, esta técnica permite investigar la acumulación de estos metales en los tejidos vegetales.<sup>184</sup>

Las aguas residuales también han sido estudiadas mediante la espectroscopía de plasmas inducidos por láser. Así, en estas aguas contaminadas se ha investigado la

concentración de especies como, por ejemplo, Ca, Mg, P, Si, Fe, Na, K, Cr, Pb y Cd.<sup>185-</sup>

<sup>188</sup> Otra de las aplicaciones de *LIBS* en materia medioambiental es la monitorización en continuo tanto de gases como de emisiones de partículas contaminantes procedentes de tubos de escape o chimeneas industriales. En la literatura encontramos que estos estudios pueden llevarse a cabo bien mediante el análisis de las partículas depositadas en un filtro o directamente analizando la nube que constituyen los aerosoles.<sup>189-191</sup> Sin embargo, el análisis indirecto parece ser más eficiente.<sup>192</sup>

#### *IV) Inspección en la industria*

La aplicación de *LIBS* para el control de los procesos industriales ha sido investigada ampliamente, especialmente en aquellos relacionados con la fabricación del acero. Entre las aplicaciones más destacadas en este campo cabe destacar la caracterización de metales a alta temperatura y fundidos, el análisis de la escoria, la clasificación de chatarra o la realización de medidas *on-line* sobre la composición y el espesor de recubrimientos.<sup>31, 193, 194</sup> Así, por ejemplo, esta técnica pudo utilizarse para el control de la producción *on-line* de los espesores de Mg en aceros galvanizados.<sup>195</sup>

También debe ser mencionada la aplicación de *LIBS* al control de los procesos implicados en la extracción de metales preciosos o en el reciclaje.<sup>196</sup> Los resultados obtenidos demostraron que *LIBS* puede ser una alternativa viable al uso de otras técnicas como *ICP-OES* y *XRF*. En general, las aplicaciones geológicas pueden tener un gran impacto económico. Es posible que la localización y explotación de los yacimientos subacuáticos pueda encontrar en *LIBS* un potente aliado en un futuro próximo.

#### *V) Seguridad y análisis forense*

En el campo de la seguridad, se ha estudiado ampliamente la detección de explosivos y de sus residuos,<sup>20</sup> al igual que otras aplicaciones militares. En los últimos años se han publicado varios *reviews* que pueden proporcionar una información más amplia sobre esta temática.<sup>84, 106, 197, 198</sup>

La capacidad para obtener resultados en tiempo real y llevar a cabo la detección en

modo *stand-off*, son las principales ventajas que ofrece *LIBS* a la hora de enfrentarse al análisis de explosivos y de sus residuos. Sin embargo, la mayoría de los autores coinciden en que aún es posible avanzar mucho en este campo. Uno de los principales retos en este tipo de aplicaciones es la necesidad de minimizar los efectos del aire ambiental y del sustrato material en el que se encuentran depositados los residuos de explosivos, ya que estos pueden contribuir a las señales observadas de N, C y O. Los primeros trabajos dirigidos a discriminar entre compuestos orgánicos se reportaron en 2001.<sup>199, 200</sup> En estos trabajos se utilizaron atmósferas de He y Ar para desplazar el aire, lo que provocó un aumento de la sensibilidad.

La quimiometría puede ser de gran utilidad para este tipo de aplicaciones, resultando una pieza clave para resolver muchas de las situaciones que se pueden plantear en este tipo de escenarios.<sup>85, 86, 202, 203</sup> Tan importante es la identificación de explosivos como su distinción de aquellos materiales que no suponen ningún riesgo.<sup>204-206</sup> Así, bajo determinadas condiciones de trabajo, es posible evitar la contribución del sustrato donde se encuentran adheridos los residuos.<sup>206</sup>

También la ciencia forense puede beneficiarse de las ventajas de *LIBS*. De hecho, muestras como los residuos procedentes de un arma de fuego,<sup>201</sup> documentos, tintas o dientes para identificar una muerte por ahogamiento han podido ser investigados por esta técnica.<sup>173</sup>

## VI) Exploración espacial

Actualmente, *LIBS* tiene el privilegio de encontrarse entre las pocas técnicas que se están utilizando fuera de nuestro planeta. Su utilización para la exploración del planeta Marte, viene derivada de la combinación de otras dos aplicaciones de esta técnica que han sido bien estudiadas: la identificación de minerales y la posibilidad de realizar medidas a distancia (*stand-off*). La *ChemCam* es uno de los 11 instrumentos científicos incluidos en el vehículo de la NASA de nombre *Curiosity* que se posó sobre la superficie del planeta rojo en Agosto de 2012 y que continúa enviando datos a la Tierra a día de hoy. En la Figura 8 se muestra una recreación artística de esta aplicación. Esta *ChemCam* consta de dos instrumentos que operan en modo *stand-off*.

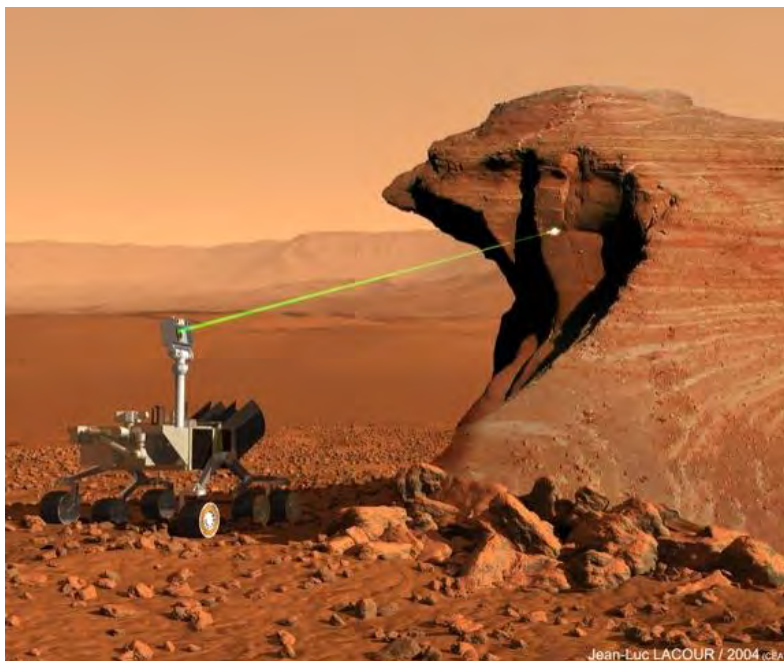


Figura 8. Representación artística del análisis LIBS de una roca marciana inaccesible al brazo móvil del Curiosity. Imagen tomada de la referencia 15 de este capítulo.

Mientras que uno de ellos es capaz de realizar el análisis elemental mediante LIBS a una distancia de entre 2 y 9 m, el otro (conocido como *Remote Micro-Imager* o RMI) sitúa estos análisis en su contexto geomorfológico. La optimización de la *ChemCam* no fue una tarea fácil y se publicaron varios trabajos al respecto.<sup>207-214</sup> A día de hoy, el *Curiosity* lleva casi 3 años escudriñando la superficie marciana y son ya varias las publicaciones que de él se derivan y que han permitido conocer algo más sobre el planeta vecino.<sup>13-16</sup>

## VII) Análisis isotópico

El interés del análisis isotópico se encuentra fuera de toda duda, ya que juega un papel fundamental en campos como la medicina, la radioquímica, la ciencia de materiales o la arqueología entre otras. Actualmente, el análisis isotópico se realiza con todas aquellas técnicas que pueden combinarse con la espectrometría de masas.

Sin embargo, no es fácil miniaturizar estas técnicas sin disminuir sus prestaciones y, además, requieren preparar previamente la muestra.

Esta aplicación no es una de las más típicas de *LIBS* debido a la gran resolución espectral que requiere. El ensanchamiento de las líneas de emisión debido a los efectos *Stark* y *Doppler* dificulta la medición de los desplazamientos isotópicos, ya que estos son del orden de unos pocos picómetros, es decir, varios órdenes de magnitud inferiores. En el caso de los espectros moleculares, estos desplazamientos isotópicos pueden ser varios órdenes de magnitud superiores a los medidos en un espectro atómico. Aprovechando esta circunstancia, se ha desarrollado una nueva aproximación conocida como *LAMIS* (*laser ablation molecular isotopic spectrometry*) que puede llevarse a cabo en aire a presión atmosférica.<sup>215, 216</sup> Esta metodología ha sido empleada para cuantificar isótopos de Sr a fin de comprobar su utilidad en la datación de objetos. La posibilidad de conocer la proporción isotópica de los elementos de una muestra aumenta el potencial de *LIBS* en aplicaciones nucleares o de tipo forense.

### 3. Referencias

1. C. Bonifacio, *Galeones con Tesoros. Dónde están hundidos, Qué llevaban*, Muñoz Moya Editores Extremeños, Brenes, 2008.
2. C. León Amores, *Buceando en el Pasado*, Espasa Calpe, Madrid, 2009.
3. C. León Amores, *La conservación del material arqueológico subacuático*, Revista Monte Buciero 9 (2003) 110-125.
4. UNESCO, *Convention on the protection of the underwater cultural heritage*, Paris, 2001.
5. T. Maiman, *Stimulated optical radiation in ruby*, Nature 187 (1960) 493-494.
6. L.J. Radziemski, *From laser to LIBS, the path of technology development*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 1109-1114.
7. B. Thornton, T. Takahashi, T. Sato, T. Sakka, A. Tamura, A. Matsumoto, T. Nozaki,

- T. Ohki, K. Ohki, *Development of a deep-sea laser-induced breakdown spectrometer for in situ multi-element chemical analysis*, Deep-Sea Research I 95 (2015) 20-36.
8. S. Guirado, F.J. Fortes, V. Lazic, J.J. Laserna, *Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea*, Spectrochim. Acta Part B 74-75 (2012) 137-143.
9. S. Guirado, F.J. Fortes, J.J. Laserna, *Elemental analysis of materials in an underwater archeological shipwreck using a novel remote laser-induced breakdown spectroscopy system*, Talanta 137 (2015) 182-188.
10. A.I. Whitehouse, J. Young, I.M. Botheroyd, S. Lawson, C.P. Evans, J. Wright, *Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 821-830.
11. M. Saeiki, A. Iwanade, C. Ito, I. Wakaida, B. Thornton, T. Sakka, H. Ohba, *Development of a fiber-coupled laser-induced breakdown spectroscopy instrument for analysis of underwater debris in a nuclear reactor core*, J. Nucl. Sci. Technol. 51 (2014) 930-938.
12. A. Adriaens, *Non-destructive analysis and testing of museum objects: an overview of 5 years of research*, Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 1503-1516.
13. R.M.E. Williams, J.P. Grotzinger, W.E. Dietrich, S. Gupta, D.Y. Sumner, R.C. Wiens, N. Mangold, M.C. Malin, K.S. Edgett, S. Maurice, O. Forni, O. Gasnault, A. Ollila, H.E. Newsom, G. Dromart, M.C. Palucis, R.A. Yingst, R.B. Anderson, K.E. Herkenhoff, S. Le Mouélic, W. Goetz, M.B. Madsen, A. Koefoed, J.K. Jensen, J.C. Bridges, S.P. Schwenzer, K.W. Lewis, K.M. Stack, D. Rubin, L.C. Kah, J.F. Bell III, J.D. Farmer, R. Sullivan, T. Van Beek, D.L. Blaney, O. Pariser, R.G. Deen, MSL Science Team, *Martian fluvial conglomerates at Gale Crater*, Science 340 (2013) 1068-1072.
14. R.C. Wiens, S. Maurice, ChemCam Team, *The ChemCam instrument suit on the Mars Science Laboratory Rover Curiosity: remote sensing by laser-induced*

- plasmas, Geochem. News* (2011) gn145.
15. <http://msl-chemcam.com/index.php>.
  16. N. Melikechi, A. Mezzacappa, A. Cousin, N.L. Lanza and 20 more authors and the MSL Science Team, *Correcting for variable laser-target distances of laser-induced breakdown spectroscopy measurements with ChemCam using emission lines of Martian dust spectra*, *Spectrochim. Acta Part B* 96 (2014) 51-60.
  17. L. Radziemski, D. Cremers, *A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: from the concept of atoms to LIBS 2012*, *Spectrochim. Acta Part B* 87 (2013) 3-10.
  18. D.W. Hahn, N. Omenetto, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community*, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 335A-366A.
  19. D.W. Hahn, N. Omenetto, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields*, *Appl. Spectrosc.* 66 (2012) 347-419.
  20. J.L. Gottfried, F.C. DeLucia Jr., C.A. Munson, A.W. Miziolek, *Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges, and future prospects*, *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (2009) 283-300.
  21. F.J. Fortes, J.J. Laserna, *The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: no limits on the horizon*, *Spectrochim. Acta Part B* 65 (2010) 975-990.
  22. C. Aragón, J.A. Aguilera, *Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: a review of experiments and methods*, *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008) 893-916.
  23. I. Gornushkin, U. Panne, *Radiative models of laser-induced plasma and pump probe diagnostics relevant to laser-induced breakdown spectroscopy*, *Spectrochim. Acta Part B* 65 (2010) 345-359.
  24. A.K. Pathak, R. Kumar, V.K. Singh, R. Agrawal, S. Rai, A.K. Rai, *Assessment of LIBS*



- for spectrochemical analysis: a review*, Appl. Spectrosc. Rev. 47 (2012) 14-40.
25. D. Santos Jr., L.C. Nunes, G.G. Arantes de Carvalho, M. da Silva Gomes, P.F. De Souza, F. De Oliveira Leme, L.G. Cofani dos Santos, F.J. Krugg, *Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of plant materials: a review*, Spectrochim. Acta Part B 71-72 (2012) 3-13.
  26. S.J. Rehse, H. Salimnia, A.W. Miziolek, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): an overview of recent progress and future potential for biomedical applications*, Med. Eng. Technol. 36 (2012) 77-89.
  27. V.K. Singh, A.K. Rai, *Prospects for laser-induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: a review*, Laser Med. Sci. 26 (2011) 673-687.
  28. V.S. Burakov, S.N. Raikov, N.V. Tarasenko, M.V. Belkov, V.V. Kiris, *Development of laser induced breakdown spectroscopy method for soil and ecological analysis*, J. Appl. Spectrosc. 77 (2010) 595-608.
  29. R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, G.S. Senesi, A. De Giacomo, *Laser induced breakdown spectroscopy for elemental analysis in environmental, cultural heritage and space applications: a review of methods and results*, Sensors 10 (2010) 7434-7468.
  30. F.J. Fortes, J. Moros, P. Lucena, L.M. Cabalín, J.J. Laserna, *Laser-induced breakdown spectroscopy*, Anal. Chem. 85 (2013) 640-669.
  31. A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-induced breakdown spectroscopy: Fundamentals, applications and challenges*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
  32. L.J. Radziemski, D.A. Cremers, *Laser induced plasma and applications*, Ed. Marcel Dekker, New York, 1989.
  33. E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, *Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: State of the art*, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 1-14.
  34. J. Scaffidi, S.M. Angel, D.A. Cremers, *Emission enhancement mechanisms in dual-pulse LIBS*, Anal. Chem. 78 (2006) 24-32.
  35. V.I. Babushok, F.C. DeLucia, J.L. Gottfried, C.A. Munson, A.W. Miziolek, *Double*

- pulse laser ablation and plasma: laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement*, Spectrochim. Acta Part B 61 (2006) 999-1014.
36. F. Sorrentino, G. Carelli, F. Francesconi, M. Francesconi, P. Marsili, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, E. Tognoni, *Fast analysis of complex metallic alloys by double-pulse time-integrated laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 64 (2009) 1068-1072.
  37. V. Piñón, C. Fotakis, G. Nicolas, D. Anglos, *Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy with femtosecond laser pulses*, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 1006-1010.
  38. F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, L. Caneve, A. Giardini, V. Spizzichino, *LIBS as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: experimental results*, J. Anal. At. Spectrom. 19 (2004) 502-504.
  39. A. Santagata, D. Spera, G. Albano, R. Teghil, G.P. Parisi, A. De Bonis, P. Villani, *Orthogonal fs/ns double-pulse libs for copper-based-alloy analysis*, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 93 (2008) 929-934.
  40. M. Galiová, J. Kaiser, K. Novotný, M. Ivanov, M.N. Fišáková, L. Mancini, G. Tromba, T. Vaculovič, M. Liška, V. Kanický, *Investigation of the osteitis deformans phases in snake vertebrae by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy*, Anal. Bioanal. Chem. 398 (2010) 1095-1107.
  41. H. Suyanto, Z.S. Lie, H. Niki, K. Kagawa, K. Fukumoto, H. Rinda, S.N. Abdulmadjid, A.M. Marpaung, M. Pardede, M.M. Suliyanti, A.N. Hidayah, E. Jobiliong, T.J. Lie, M.O. Tjia, K.H. Kurniawan, *Quantitative analysis of deuterium in zircaloy using double-pulse laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) and helium gas plasma without a sample chamber*, Anal. Chem. 84 (2012) 2224-2231.
  42. S. Choi, M. Oh, Y. Lee, S. Nam, D. Ko, J. Lee, *Dynamic effects of a pre-ablation spark in the orthogonal dual-pulse laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 64 (2009) 427-435.
  43. N. Konjević, M. Ivković, S. Jovićević, *Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas*, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 593-602.
  44. M. Hanif, M. Salik, M.A. Baig, *Quantitative studies of copper plasma using laser*

- induced breakdown spectroscopy*, Opt. Laser Eng. 49 (2011) 1456-1461.
45. D. Figg, M.S. Kahr, *Elemental fractionation of glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, Appl. Spectrosc. 51 (1997) 1185-1192.
  46. T.E. Jeffries, S.E. Jackson, H.P. Longerich, *Application of a frequency quintupled Nd:YAG source ( $\lambda=213$  nm) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals*, J. Anal. At. Spectrom. 13 (1998) 935-940.
  47. S.M. Eggins, L.P.J. Kinsley, J.M.G. Shelley, *Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS*, Appl. Surf. Sci. 127 (1998) 278-286.
  48. D. Günther, R. Frischknecht, C.A. Heinrich, H.J. Kahlert, *Capabilities of an argon fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials*, J. Anal. At. Spectrom. 12 (1997) 939-944.
  49. D. Günther, C.A. Heinrich, *Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd:YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis*, J. Anal. At. Spectrom. 14 (1999) 1369-1374.
  50. T.E. Jeffries, N.J.G. Pearce, W.T. Perkins, A. Raith, *Chemical fractionation during infrared and ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry - Implications for mineral microanalysis*, Anal. Comm. 33 (1996) 35-39.
  51. S.S. Mao, X.L. Mao, R. Greif, R.E. Russo, *Simulation of a picosecond laser ablation plasma*, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 3370-3372.
  52. S.S. Mao, X.L. Mao, R. Greif, R.E. Russo, *Initiation of an early-stage plasma during picosecond laser ablation of solid*, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 2464-2466.
  53. X.L. Mao, R.E. Russo, *Observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profiles*, Appl. Phys. A 64 (1997) 1-6.
  54. H.C. Liu, X.L. Mao, J.H. Yoo, R.E. Russo, *Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon*, Spectrochim. Acta Part B 54 (1999) 1607-1624.

55. C.R. Phipps, R.W. Dreyfus, *The high laser irradiance regime*, in *Laser ionization mass analysis*, edited by A. Vertes, R. Gijbels, F. Adams, J. Wiley and Sons, New York, 1993.
56. B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*, Appl. Phys. A 63 (1996) 109-115.
57. T. Sakka, S. Masai, K. Fukami, Y.H. Ogata, *Spectral profile of atomic emission lines and effects of pulse duration on laser ablation in liquid*, Spectrochim. Acta Part B 64 (2009) 981-985.
58. W.F. Luo, X.X. Zhao, Q.B. Sun, C.X. Gao, J. Tang, H.J. Wang, W. Zhao, *Characteristics of the aluminum alloy plasma produced by a 1064 nm Nd:YAG laser with different irradiances*, Pramana- J. Phys. 74 (2010) 945-959.
59. A.K. Shuaibov, L.V. Mesarosh, M.P. Chuchman, *Features of the formation of a laser flare from aluminum in the presence of a background gas*, J. Opt. Technol. 78 (2011) 358-361.
60. M.P. Chuchman, A.K. Shuaibov, L.V. Mesarosh, *Effect of air pressure on the spatial and emission characteristics of an aluminum laser torch under subthreshold conditions of ablation*, Tech. Phys. 56 (2011) 117-120.
61. A.J. Effenberger Jr., J.R. Scott, *Effect of atmospheric conditions on LIBS spectra*, Sensors 10 (2010) 4907-4925.
62. S.S. Harilal, G.V. Miloshevsky, P.K. Diwakar, N.L. LaHaye, A. Hassanein, *Experimental and computational study of complex shockwave dynamics in laser ablation plumes in argon atmosphere*, Phys. Plasmas, 19 (2012) 083504-1—083504-11.
63. S. Mahmood, R.S. Rawat, S.V. Springham, T.L. Tan, P. Lee, *Material ablation and plasma plume expansion study from Fe and graphite targets in Ar gas atmosphere*, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 101 (2010) 695-699.
64. S. Mahmood, R.S. Rawat, M.S.B. Darby, M. Zakaullah, S.V. Springham, T.L. Tan, P. Lee, *On the plume splitting of pulsed laser ablated Fe and Al plasmas*, Phys. Plasmas 17 (2010) 103105-1—103105-6.

65. Q.L. Ma, V. Motto-Ros, W.Q. Lei, M. Boueri, X.S. Bai, L.J. Zheng, H.P. Zeng, J. Yu, *Temporal and spatial dynamics of laser-induced aluminum plasma in argon background at atmospheric pressure: Interplay with the ambient gas*, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 896-907.
66. A. Mendys, K. Dzierzega, M. Grabiec, S. Pellerin, B. Pokrzywka, G. Travaillé, B. Bousquet, *Investigations of laser-induced plasma in argon by Thomson scattering*, Spectrochim. Acta Part B 66 (2011) 691-697.
67. S. Mehrabian, M. Aghaei, S.H. Tavassoli, *Effect of background gas pressure and laser pulse intensity on laser induced plasma radiation of copper samples*, Phys. Plasmas 17 (2010) 043301-1–043301-9.
68. S. George, A. Kumar, R.K. Singh, V.P.N. Nampoori, *Effect of ambient gas on the expansion dynamics of plasma plume formed by laser blow off of thin film*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 98 (2010) 901-908.
69. F.J. Fortes, J. Cuñat, L.M. Cabalín, J.J. Laserna, *In situ analytical assessment and chemical imaging of historical buildings using a man-portable laser system*, Appl. Spectrosc. 61 (2007) 558-564.
70. J. Cuñat, F.J. Fortes, L.M. Cabalín, F. Carrasco, M.D. Simón, J.J. Laserna, *Man-portable laser-induced breakdown spectroscopy system for in situ characterization of karstic formations*, Appl. Spectrosc. 62 (2008) 1250-1255.
71. J. Cuñat, S. Palanco, F. Carrasco, M.D. Simón, J.J. Laserna, *Portable instrument and analytical method using laser-induced breakdown spectrometry for in situ characterization of speleothems in karstic caves*, J. Anal. At. Spectrom. 20 (2005) 295-300.
72. J. Cuñat, F.J. Fortes, J.J. Laserna, *Real time and in situ determination of lead in road sediments using a man-portable laser-induced breakdown spectroscopy analyzer*, Anal. Chim. Acta. 633 (2009) 38-42.
73. F.J. Fortes, T. Čtvrtníčková, M.P. Mateo, L.M. Cabalín, G. Nicolas, J.J. Laserna, *Spectrochemical study for the in-situ detection of oil spill residues using laser-induced breakdown spectroscopy*, Anal. Chim. Acta 683 (2010) 52-57.
74. C.A. Munson, J.L. Gottfried, E.G. Snyder, F.C. DeLucia Jr., B. Gullett, A.W.

- Miziolek, *Detection of indoor biological hazards using the man-portable laser induced breakdown spectrometer*, Appl. Opt. 47 (2008) G48-G57.
75. J. Rakovský, O. Musset, J.F. Buoncristiani, V. Bichet, F. Monna, P. Neige, P. Veis, *Testing a portable laser-induced breakdown spectroscopy system on geological samples*, Spectrochim. Acta Part B 74-75 (2012) 57-65.
  76. J. Goujon, A. Giakoumaki, V. Piñón, O. Musset, D. Anglos, E. Georgiou, J.P. Boquillon, *A compact and portable laser-induced breakdown spectroscopy instrument for single and double pulse applications*, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 1091-1096.
  77. R.E. Neuhauser, U. Panne, R. Niessner, *Utilization of fiber optics for remote sensing by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS)*, Appl. Spectrosc. 54 (2000) 923-927.
  78. B. Bousquet, G. Travaillé, A. Ismaël, L. Canioni, K. Michel-Le Pierrès, E. Brasseur, S. Roy, I. le Hecho, M. Larregieu, S. Tellier, M. Potin-Gautier, T. Boriachon, P. Wazen, A. Diard, S. Belbèze, *Development of a mobile system based on laser-induced breakdown spectroscopy and dedicated to in situ analysis of polluted soils*, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 1085-1090.
  79. D.A. Cremers, J.E. Barefield II, A.C. Koskelo, *Remote elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic cable*, Appl. Spectrosc. 49 (1995) 857-860.
  80. G.A. Theriault, S. Bodensteiner, S.H. Lieberman, *A real-time fiber-optic LIBS probe for the in situ delineation of metals in soils*, Field Anal. Chem. Technol. 2 (1998) 117-125.
  81. A.K. Rai, H. Zhang, F.Y. Yueh, J.P. Singh, A. Weisburg, *Parametric study of a fiber optic laser-induced breakdown spectroscopy probe for analysis of aluminum alloys*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 2371-2383.
  82. F.J. Fortes, S. Guirado, A. Metzinger, J.J. Laserna, *A study of underwater stand-off laser-induced breakdown spectroscopy for chemical analysis of objects in the deep ocean*, J. Anal. At. Spectrom. (2015) 1050-1056.
  83. I. Gaona, P. Lucena, J. Moros, F.J. Fortes, S. Guirado, J. Serrano, J.J. Laserna,

- Evaluating the use of standoff LIBS in architectural heritage: surveying the Cathedral of Málaga*, J. Anal. At. Spectrom. 28 (2013) 810-820.
84. S. Wallin, A. Pettersson, H. Östmark, A. Hobro, *Laser-based standoff detection of explosives: a critical review*, Anal. Bioanal. Chem. 395 (2009) 259-274.
  85. J.L. Gottfried, F.C. DeLucia Jr., C.A. Munson, A.W. Miziolek, *Strategies for residue explosives detection using laser-induced breakdown spectroscopy*, J. Anal. At. Spectrom. 23 (2008) 205-216.
  86. J.L. Gottfried, F.C. DeLucia Jr., A.W. Miziolek, *Discrimination of explosive residues on organic and inorganic substrates using laser-induced breakdown spectroscopy*, J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009) 288-296.
  87. F.C. DeLucia Jr., J.L. Gottfried, C.A. Munson, A.W. Miziolek, *Multivariate analysis of standoff laser-induced breakdown spectroscopy spectra for classification of explosive-containing residues*, Appl. Opt. 47 (2008) G112-G121.
  88. J.L. Gottfried, F.C. DeLucia Jr., C.A. Munson, A.W. Miziolek, *Standoff detection of chemical and biological threats using laser-induced breakdown spectroscopy*, Appl. Spectrosc. 62 (2008) 353-363.
  89. R. González, P. Lucena, L.M. Tobaría, J.J. Laserna, *Standoff LIBS detection of explosive residues behind a barrier*, J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009) 1123-1126.
  90. F.C. DeLucia, Jr., J.L. Gottfried, *Classification of explosive residues on organic substrates using laser induced breakdown spectroscopy*, Appl. Opt. 51 (2012) B83-B92.
  91. J. Moros, J.A. Lorenzo, P. Lucena, L.M. Tobaría, J.J. Laserna, *Simultaneous Raman spectroscopy-laser-induced breakdown spectroscopy for instant standoff analysis of explosives using a mobile integrated sensor platform*, Anal. Chem. 82 (2010) 1389-1400.
  92. J. Moros, J.A. Lorenzo, J.J. Laserna, *Standoff detection of explosives: critical comparison for ensuing options on Raman spectroscopy-LIBS sensor fusion*, Anal. Bioanal. Chem. 400 (2011) 3353-3365.
  93. J. Moros, J.J. Laserna, *New Raman-laser-induced breakdown spectroscopy identity of explosives using parametric data fusion on an integrated sensing*



- platform*, Anal. Chem. 83 (2011) 6275-6285.
94. K. Melessanaki, M.P. Mateo, S.C. Ferrence, P.P. Betancourt, D. Anglos, *The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts*, Appl. Surf. Sci. 156 (2002) 197-198.
95. J.M. Anzano, M.M. Villoria, I.B. Gornushkin, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Laser-induced plasma spectroscopy for characterization of archaeological material*, Can. J. Anal. Sci. Spectrosc. 47 (2002) 134-140.
96. D. Anglos, *Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology*, Appl. Spectrosc. 55 (2001) 186-205.
97. S. Klein, J. Hisdenhagen, K. Dickmann, T. Stratoudaki, V. Zafiropoulos, *LIBS-spectroscopy for monitoring and control of the laser cleaning process of stone and medieval glass*, J. Cult. Heritage 1 (2000) 287-292.
98. K. Melessanaki, V. Papadakis, C. Balas, D. Anglos, *Laser induced breakdown spectroscopy and hyper-spectral imaging analysis of pigments on an illuminated manuscript*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 2337-2346.
99. C. Fotakis, D. Anglos, V. Zafiropulos, S. Gergiou and V. Tornari, in *Lasers in the preservation of cultural heritage; Principles and applications*, Ed. R.G.W. Brown and E.R. Pike, Taylor and Francis, New York, 2006.
100. D. Anglos, S. Couris, C. Fotakis, *Laser diagnostics of painted artworks: Laser induced breakdown spectroscopy of pigments*, Appl. Spectrosc. 51 (1997) 1025-1030.
101. M. Castillejo, M. Martín, D. Silva, T. Stratoudaki, D. Anglos, L. Burgio, R.J.H. Clark, *Analysis of pigments in polychromes by use of laser induced breakdown spectroscopy and Raman spectroscopy*, J. Mol. Struct. 550-551 (2000) 191-198.
102. I. Osticioli, N.F.C. Mendes, S. Porcinai, A. Cagnini, E. Castellucci, *Spectroscopic analysis of works of art using a single LIBS and pulsed Raman setup*, Anal. Bioanal. Chem. 394 (2009) 1033-1041.
103. A.J. López, G. Nicolás, M.P. Mateo, V. Piñón, M.J. Tobar, A. Ramil, *Compositional analysis of Hispanic Terra Sigillata by laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 1149-1154.



104. A.J. López, G. Nicolás, M.P. Mateo, A. Ramil, V. Piñón, A. Yáñez, *LIPS and linear correlation analysis applied to the classification of Roman pottery Terra Sigillata*, Appl. Phys. A 83 (2006) 695-698.
105. A. Ramil, A.J. Lopez, A. Yanez, *Application of artificial neural networks for the rapid classification of archaeological ceramics by means of laser induced breakdown spectroscopy*, Appl. Phys. A 92 (2008) 197-202.
106. A.P.M. Michel, *Review: Applications of single-shot laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 185-191.
107. F.J. Fortes, M. Cortés, M.D. Simón, L.M. Cabalín, J.J. Laserna, *Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry*, Anal. Chim. Acta 554 (2005) 136-143.
108. A. Giakoumaki, K. Melessanaki, D. Anglos, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-applications and prospects*, Anal. Bioanal. Chem. 387 (2007) 749-760.
109. L. Caneve, A. Diamanti, F. Grimaldi, G. Palleschi, V. Spizzichino, F. Valentini, *Analysis of fresco by laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 702-706.
110. A. Erdem, A. Çilingiroğlu, A. Giakoumaki, M. Castanys, E. Kartsonaki, C. Fotakis, D. Anglos, *Characterization of Iron age pottery from eastern Turkey by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*, J. Archaeol. Sci. 35 (2008) 2486-2494.
111. N.F.C. Mendes, I. Osticioli, J. Striova, A. Sansonetti, M. Becucci, E.J. Castellucci, *Versatile pulsed laser setup for depth profiling analysis of multilayered samples in the field of cultural heritage*, Mol. Struct. 924-926 (2009) 420-426.
112. M. Abdelhamid, S. Grassini, E. Angelini, G.M. Ingo, M.A. Harith, *Depth profiling of coated metallic artifacts adopting laser-induced breakdown spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 695-701.
113. M.A. Kasem, R.E. Russo, M.A. Harith, *Influence of biological degradation and environmental effects on the interpretation of archeological bone samples with laser-induced breakdown spectroscopy*, J. Anal. At. Spectrom. 26 (2011) 1733-1739.

114. P. Kennedy, D. Hammer, B. Rockwell, *Laser-induced breakdown in aqueous media*, Prog. Quant. Electron. 21 (1997) 155-248.
115. T. Kovalchuk, G. Toker, V. Bulatov, I. Schechter, *Laser breakdown in alcohols and water induced by  $\lambda = 1064$  nm nanosecond pulses*, Chem. Phys. Lett. 500 (2010) 242-250.
116. A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, *Nanoparticle formation during laser ablation of solids in liquids*, Phys. Wave Phenom. 15 (2007) 218-240.
117. J. Noack, A. Vogel, *Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density*, IEEE J. Quantum Electron. 35 (1999) 1156-1167.
118. D.A. Cremers, L.J. Radziemski, T.R. Loree, *Spectrochemical analyses of liquids using the laser spark*, Appl. Spectrosc. 38 (1984) 721-729.
119. R. Knopp, F.J. Scherbaum, J.I. Kim, *Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions*, Fresenius J. Anal. Chem. 355 (1996) 16-20.
120. A. Vogel, S. Busch, U. Parlitz, *Shock wave emission and cavitation bubble generation by picosecond and nanosecond optical breakdown in water*, J. Acoust. Soc. Am. 100 (1996) 148-165.
121. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, M. Capitelli, *From single pulse to double pulse ns-laser induced breakdown spectroscopy under water: elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples*, Spectrochim. Acta Part B 62 (2007) 721-768.
122. V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzichino, *Recognition of archeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 1014-1024.
123. E. Pichahchy, D.A. Cremers, M.J. Ferris, *Elemental analysis of metals under water using laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 52 (1997) 25-39.
124. A. Vogel, V. Venugopalan, *Mechanisms of pulsed laser ablation of biological tissues*, Chem. Rev. 103 (2003) 577-644.

125. K. Rifai, S. Laville, F. Vidal, M. Sabsabi, M. Chaker, *Quantitative analysis of metallic traces in water-based liquids by UV-IR double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy*, J. Anal. At. Spectrom. 27 (2012) 276-283.
126. W. Pearman, J. Scaffidi, S.M. Angel, *Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in bulk aqueous solution with an orthogonal beam geometry*, Appl. Opt. 42 (2003) 6085-6093.
127. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, R. Gaudiuso, S. Amoruso, O. De Pascale, *Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser induced plasmas*, Spectrochim. Acta Part B 78 (2012) 1-19.
128. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, *Double-pulse LIBS in bulk water and on submerged bronze samples*, Appl. Surf. Sci. 247 (2005) 157-162.
129. V. Lazic, J.J. Laserna, S. Jovicevic, *Insights in the laser induced breakdown spectroscopy signal generation underwater using dual pulse excitation — part II: plasma emission intensity as a function of interpulse delay*, Spectrochim. Acta Part B 82 (2013) 50-59.
130. V. Lazic, J.J. Laserna, S. Jovicevic, *Insights in the laser-induced breakdown spectroscopy signal generation underwater using dual pulse excitation — part I: vapor bubble, shockwaves and plasma*, Spectrochim. Acta Part B 82 (2013) 42-49.
131. M. Lawrence-Snyder, J. Scaffidi, S.M. Angel, A.P.M. Michel, A.D. Chave, *Laser induced breakdown spectroscopy of high-pressure bulk aqueous solutions*, Appl. Spectrosc. 60 (2006) 786-790.
132. A.P.M. Michel, A.D. Chave, *Single pulse laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: interrelationship of gate delay and pulse energy*, Appl. Opt. 47 (2008) G122-G130.
133. A.P.M. Michel, M. Lawrence-Snyder, S.M. Angel, A.D. Chave, *Laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: evaluation of key measurement parameters*, Appl. Opt. 46 (2007) 2507-2515.
134. H. Hou, Y. Tian, Y. Li, R. Zheng, *Study of pressure effects on laser induced plasma in bulk seawater*, J. Anal. At. Spectrom. 29 (2014) 169-175.

135. A.P.M. Michel, A.D. Chave, *Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: interrelationship of gate delay, pulse energies, interpulse delay and pressure*, Appl. Opt. 47 (2008) G131-G143.
136. B. Wolfrum, T. Kurz, O. Lindau, W. Lauterborn, *Luminescence of transient bubbles at elevated ambient pressures*, Phys. Rev. E. 64 (2001) 046306.
137. M. Lawrence-Snyder, J. Scaffidi, S.M. Angel, A.P.M. Michel, A.D. Chave, *Sequential pulse laser-induced breakdown spectroscopy of high-pressure bulk aqueous solutions*, Appl. Spectrosc. 61 (2007) 171-176.
138. A. Matsumoto, A. Tamura, R. Koda, K. Fukami, Y.H. Ogata, N. Nishi, B. Thornton, T. Sakka, *On-site quantitative elemental analysis of metal ions in aqueous solutions by underwater laser-induced breakdown spectroscopy combined with electrodeposition under controlled potential*, Anal. Chem 87 (2015) 1655-1661.
139. D. Zhu, L. Wu, B. Wang, J. Chen, J. Lu, N. Ni, *Determination of Ca and Mg in aqueous solution by laser-induced breakdown spectroscopy using absorbent paper substrates*, Appl. Opt. 50 (2011) 5695-5699.
140. C. Walther, C. Bitea, W. Hauser, J.I. Kim, F.J. Scherbaum, *Laser induced breakdown detection for the assessment of colloid mediated radionuclide migration*, Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B 195 (2002) 374-388.
141. A. Sarkar, V.M. Telmore, D. Alamelu, S.K. Aggarwal, *Laser induced breakdown spectroscopic quantification of platinum group metals in simulated high level nuclear waste*, J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009) 1545-1550.
142. S. Koch, W. Garen, M. Muller, W. Neu, *Detection of chromium in liquids by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)*, Appl. Phys. A 79 (2004) 1071-1073.
143. L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, E.B. Vadas, *Rapid analysis of liquid formulations containing sodium chloride using laser-induced breakdown spectroscopy*, J. Pharm. Biomed. Anal. 36 (2004) 277-284.
144. N.M. Thang, R. Knopp, H. Geckeis, J.I. Kim, H.P. Beck, *Detection of nanocolloids with flow-field flow fractionation and laser-induced breakdown detection*, Anal. Chem. 72 (2000) 1-5.
145. G. Cristoforetti, M. Tiberi, A. Simonelli, P. Marsili, F. Giammanco, *Toward the*

- optimization of double-pulse LIBS underwater: effects of experimental parameters on the reproducibility and dynamics of laser-induced cavitation bubble*, Appl. Opt. 51 (2012) B30-B41.
146. C.S. Peel, X. Fang, S.R. Ahmad, *Dynamics of laser-induced cavitation in liquid* Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 103 (2011) 1131-1138.
  147. V. Lazic, S. Jovicevic, M. Carpanese, *Laser induced bubbles inside liquids: Transient optical properties and effects on a beam propagation*, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 054101-1–054101-5.
  148. I. Akhatov, O. Lindau, A. Topolnikov, R. Mettin, N. Vakhitova, W. Lauterborn, *Collapse and rebound of a laser-induced cavitation bubble*, Phys. Fluids 13 (2001) 2805-2819.
  149. V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzichino, S. Jovicevic, *Underwater sediment analyses by laser induced breakdown spectroscopy and calibration procedure for fluctuating plasma parameters*, Spectrochim. Acta Part B 62 (2007) 30-39.
  150. A. Kruusing, *Handbook of liquids-assisted laser processing*, Elsevier, 2007.
  151. H.W. Kang, H. Lee, A.J. Welch, *Laser ablation in a liquid-confined environment using a nanosecond laser pulse*, J. Appl. Phys. 103 (2008) 083101.
  152. T. Sakka, K. Takatani, Y.H. Ogate, M. Mabuchi, *Laser ablation at the solid-liquid interface: transient absorption of continuous spectral emission by ablated aluminium atoms*, J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002) 65-73.
  153. J.H. Yoo, S.H. Jeong, R. Greif, R.E. Russo, *Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon*, J. Appl. Phys. 88 (2000) 1638-1649.
  154. S.I. Kudryashov, S. Paul, K. Lyon, S.D. Allen, *Dynamics of laser-induced surface phase explosion in silicon*, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 254102.
  155. W. Soliman, N. Takada, K. Sasaki, *Growth processes of nanoparticles in liquid phase laser ablation studied by laser-light scattering*, Appl. Phys. Express 3 (2010) 035201.
  156. H. Oguchi, T. Sakka, Y.H. Ogata, *Effects of pulse duration upon the plume formation by the laser ablation of Cu in water*, J. Appl. Phys. 102 (2007) 023306.

157. S.I. Dolgaev, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, *Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment*, Appl. Surf. Sci. 186 (2002) 546-551.
158. N. Takada, T. Nakano, K. Sasaki, *Formation of cavitation-induced pits on target surface in liquid-phase laser ablation*, Appl. Phys. A 101 (2010) 255-258.
159. T. Sakka, H. Oguchi, S. Masai, K. Hirata, Y.H. Ogata, *Use of a long-duration ns pulse for efficient emission of spectral lines from the laser ablation plume in water*, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 061120.
160. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Colao, R. Fantoni, *Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach*, Spectrochim. Acta Part B 59 (2004) 1431-1438.
161. T. Sakka, A. Tamura, T. Nakajima, K. Fukami, Y.H. Ogata, *Synergetic effects of double laser pulses for the formation of mild plasma in water: toward non-gated underwater laser-induced breakdown spectroscopy*, J. Chem. Phys. 136 (2012) 174201-1—174201-14.
162. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, A. Casavola, G. Colonna, O. De Pascale, M. Capitelli, *Elemental chemical analysis of submerged targets by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy*, Anal. Bioanal. Chem. 385 (2006) 303-311.
163. D.C.S. Beddows, O. Samek, M. Liska, H.H. Telle, *Single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of samples submerged in water using a single-fiber delivery system*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 1461-1471.
164. T. Ctvrtníčková, F.J. Fortes, L.M. Cabalín, V. Kanický, J.J. Laserna, *Depth profiles of ceramic tiles by using orthogonal double pulse laser induced breakdown spectrometry*, Surf. Interface Anal. 41 (2009) 714-719.
165. L.M. Cabalin, A. Gonzalez, V. Lazic, J.J. Laserna, *Deep ablation and depth profiling by LIBS employing multipulse laser excitation: application to galvanized steel*, Appl. Spectrosc. 65 (2011) 797-805.
166. Y. Godwal, M.T. Taschuk, S.L. Lui, Y.Y. Tsui, R. Fedosejevs, *Development of laser-induced breakdown spectroscopy for microanalysis applications*, Laser Part.

- Beams 26 (2008) 95-103.
168. F.C. Alvira, F. Ramirez Rozzi, G.M. Bilmes, *Laser-induced breakdown spectroscopy microanalysis of trace elements in homosapiens teeth*, Appl. Spectrosc. 64 (2010) 313-319.
  169. F.J. Fortes, I. Vadillo, H. Stoll, M. Jiménez-Sánchez, A. Moreno, J.J. Laserna, *Spatial distribution of paleoclimatic proxies in stalagmite slabs using laser-induced breakdown spectroscopy*, J. Anal. At. Spectrom. 27 (2012) 868-873.
  170. Q.L. Ma, V. Motto-Ros, W.Q. Lei, M. Boueri, L.J. Zheng, H.P. Zeng, M. Bar-Matthews, A. Ayalon, G. Panczer, J. Yu, *Multi-elemental mapping of a speleothem using laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 707-714.
  171. P. Paris, M. Aints, A. Hakola, M. Kiiska, J. Kolehmainen, M. Laan, J. Likonen, C. Ruset, K. Sugiyama, S. Tervakangas, *Determination of elemental depth profiles by multi-spot averaging technique of LIBS spectra*, Fusion Eng. Des. 86 (2011) 1125-1128.
  172. A.H. Galmed, A.K. Kassem, H. Von Bergmann, M.A. Harith, *A study of using femtosecond LIBS in analyzing metallic thin film-semiconductor interface*, Appl. Phys. B: Laser Opt. 102 (2011) 197-204.
  173. F.J. Fortes, M.D. Pérez-Cárceles, A. Sibon, A. Luna, J.J. Laserna, *Spatial distribution analysis of strontium in human teeth by laser-induced breakdown spectroscopy: application to diagnosis of seawater drowning*, Int. J. Legal Med. (2014) Nov 29.
  174. V. Piñón, M.P. Mateo, G. Nicolás, *Laser-induced breakdown spectroscopy for chemical mapping of materials*, Appl. Spectrosc. Rev. 48 (2013) 357-383.
  175. V. Hohreiter, D.W. Hahn, *Plasma-particle interactions in a laser-induced plasma: implications for laser-induced breakdown spectroscopy*, Anal. Chem. 78 (2006) 1509-1514.
  176. H. Lindner, K.H. Loper, D.W. Hahn, K. Niemax, *The influence of laser-particle interaction in laser induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B 66 (2011)



- 179-185.
177. T. Amodéo, C. Dutouquet, F. Tenegal, B. Guizard, H. Maskrot, O. Le Bihan, E. Fréjafon, *On-line monitoring of composite nanoparticles synthesized in a pre-industrial laser pyrolysis reactor using laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 1183-1190.
  178. B.C. Windom, D.W. Hahn, *Laser ablation-laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS): a means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response*, J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009) 1665-1675.
  179. P.K. Diwakar, K.H. Loper, A.M. Matiaske, D.W. Hahn, *Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of micro and nanoparticles*, J. Anal. At. Spectrom. 27 (2012) 1110-1119.
  180. M. Abdelhamid, F.J. Fortes, M.A. Harith, J.J. Laserna *Analysis of explosive residues in human fingerprints using optical catapulting*, J. Anal. At. Spectrom. 26 (2011) 1445-1450.
  181. F.J. Fortes, A. Fernández-Bravo, J.J. Laserna, *Chemical characterization of single micro- and nano-particles by optical catapulting–optical trapping–laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 100 (2014) 78-85.
  182. L.C. Trevizan, D. Santos Jr., R.E. Samad, N.D. Vieira Jr., C.S. Nomura, L.C. Nunes, I.A. Rufini, F.J. Krug, *Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of macronutrients in plant materials*, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 1151-1158.
  183. L.C. Trevizan, D. Santos Jr., R.E. Samad, N.D. Vieira Jr., L.C. Nunes, I.A. Rufini, F.J. Krug, *Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of micronutrients in plant materials*, Spectrochim. Acta Part B 64 (2009) 369-377.
  184. S. Krizkova, P. Ryant, O. Krystofova, V. Adam, M. Galiova, M. Beklova, P. Babula, J. Kaiser, K. Novotny, J. Novotny, M. Liska, R. Malina, J. Zehnalek, J. Hubalek, L. Havel, R. Kizek, *Multi-instrumental analysis of tissues of sunflower plants treated with silver(I) ions - Plants as bioindicators of environmental pollution*, Sensors 8 (2008) 445-463.



185. T. Hussain, M.A. Gondal, *Detection of toxic metals in waste water from dairy products plant using laser induced breakdown spectroscopy*, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 80 (2008) 561-565.
186. N.K. Rai, A.K.J. Rai, *LIBS-an efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater*, Hazard. Mater. 150 (2008) 835-838.
187. N.K. Rai, A.K.J. Rai, S.N. Thakur, *Detection sensitivity of laser-induced breakdown spectroscopy for Cr II in liquid samples*, Appl. Opt. 47 (2008) G105-G111.
188. M. Sadegh Cheri, S.H. Tavassoli, *Quantitative analysis of toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy*, Appl. Opt. 50 (2011) 1227-1233.
189. T. Kühlen, C. Fricke-Begemann, N. Strauss, R. Noll, *Analysis of size-classified fine and ultrafine particulate matter on substrates with laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 1171-1176.
190. K. Park, G. Cho, J.H. Kwak, *Development of an aerosol focusing-laser induced breakdown spectroscopy (aerosol focusing-LIBS) for determination of fine and ultrafine metal aerosols*, Aerosol Sci. Technol. 43 (2009) 375-386.
191. R. Chinni, D.A. Cremers, R. Multari, *Analysis of material collected on swipes using laser-induced breakdown spectroscopy*, Appl. Opt. 49 (2010) 143-152.
192. G. Gallou, J.B. Sirven, C. Dutouquet, O.L. Bihan, E. Frejafon, *Aerosols analysis by LIBS for monitoring of air pollution by industrial sources*, Aerosol Sci. Tech. 45 (2011) 918-926.
193. V. Sturm, H.U. Schmitz, T. Reuter, R. Fleige, R. Noll, *Fast vacuum slag analysis in a steel works by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 1167-1170.
194. K.K. Herrera, E. Tognoni, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Semi-quantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: recent results and considerations*, J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009) 413-425.
195. J. Ruiz, A. González, L.M. Cabalín, J.J. Laserna, *On-line laser-induced breakdown*

- spectroscopy determination of magnesium coating thickness on electrolytically galvanized steel in motion*, Appl. Spectrosc. 64 (2010) 1342-1349.
196. S. Legnaioli, G. Lorenzetti, L. Pardini, V. Palleschi, D.M. Diaz Pace, F. Anabitarte Garcia, R. Grassi, F. Sorrentino, G. Carelli, M. Francesconi, F. Francesconi, R. Borgogni, *Laser-induced breakdown spectroscopy application to control of the process of precious metal recovery and recycling*, Spectrochim. Acta Part B 71-72 (2012) 123-126.
  197. J.S. Caygill, F. Davis, S.P.J. Higson, *Current trends in explosives detection techniques*, Talanta 88 (2012) 14-29.
  198. J. Moros, F.J. Fortes, J.M. Vadillo, J.J. Laserna, *LIBS detection of explosives in traces*, in: S. Musazzi, U. Perini (Eds.), *Laser-induced breakdown spectroscopy. Theory and applications*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2014.
  199. M. Tran, Q. Sun, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Determinación of C:H:O:N ratios in solid organic compounds by LIBS*, J. Anal. At. Spectrom. 16 (2001) 628-632.
  200. M. Tran, Q. Sun, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Determinación of F, Cl and Br in solid organic compounds by LIBS*, Appl. Spectrosc. 55 (2001) 739-744.
  201. C.R. Dockery, S.R. Goode, *LIBS for the detection of gunshot residues on the hands of a shooter*, App. Opt. 42 (2003) 6153-6158.
  202. F.C. DeLucia Jr., J.L. Gottfried, *Influence of variable selection on partial least squares discriminant analysis models for explosive residue classification*, Spectrochim. Acta Part B 66 (2011) 122-128.
  203. W. Qian-Qian, L. Kai, Z. Hua, *Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy for discrimination between explosives and plastics*, Chin. Phys. Lett. 29 (2012) 044206-1–044206-3.
  204. V. Lazic, A. Palucci, S. Jovicevic, C. Poggi, E. Buono, *Analysis of explosive and other organic residues by laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 64 (2009) 1028-1039.
  205. V. Lazic, A. Palucci, S. Jovicevic, M. Carpanese, *Detection of explosives in traces by laser induced breakdown spectroscopy: Differences from organic interferences and conditions for a correct classification*, Spectrochim. Acta Part B 66 (2011)

644-655.

206. A. Fernández-Bravo, P. Lucena, J.J. Laserna, *Selective sampling and laser-induced breakdown spectroscopy analysis of organic explosive residues on polymer surfaces*, Appl. Spectrosc. 66 (2012) 1197-1203.
207. J. Lasue, R.C. Wiens, T.F. Stepinski, O.Forni, S.M. Clegg, S. Maurice, ChemCam team, *Nonlinear mapping technique for data visualization and clustering assessment of LIBS data: application to ChemCam data*, Anal. Bioanal. Chem. 400 (2011) 3247-3260.
208. N.L. Lanza, R.C. Wiens, S.M. Clegg, A.M. Ollila, S.D. Humphries, H.E. Newsom, J.E. Barefield, ChemCam Team, *Calibrating the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument for carbonate minerals on Mars*, Appl. Opt. 49 (2010) C211-C217.
209. I. Rauschenbach, E.K. Jessberger, S.G. Pavlov, H.W. Hübers, *Miniaturized laser-induced breakdown spectroscopy for the in-situ analysis of the Martian surface: calibration and quantification*, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 758-768.
210. M. Horňáčková, Z. Grolmusová, M. Horňáček, J. Rakovský, P. Hudec, P. Veis, *Calibration analysis of zeolites by laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 74-75 (2012) 119-123.
211. M.D. Dyar, J.M. Tucker, S. Humphries, S.M. Clegg, R.C. Wiens, M.D. Lane, *Strategies for Mars remote laser-induced breakdown spectroscopy analysis of sulfur in geological samples*, Spectrochim. Acta Part B 66 (2011) 39-56.
212. C. Fabre, S. Maurice, A. Cousin, R.C. Wiens, O. Forni, V. Sautter, D. Guillaume, *Onboard calibration igneous targets for the Mars Science Laboratory Curiosity rover and the Chemistry Camera laser induced breakdown spectroscopy instrument*, Spectrochim. Acta Part B 66 (2011) 280-289.
213. D. Vaniman, D. Dyar, R. Wiens, A. Ollila, N. Lanza, J. Lasue, J.M. Rhodes, S. Clegg, H. Newsom, *Ceramic ChemCam calibration targets on Mars Science Laboratory*, Space Sci. Rev. 170 (2012) 229-255.
214. N.L. Lanza, S.M. Clegg, R.C. Wiens, R.E. McInroy, H.E. Newsom, M.D. Deans, *Examining natural rock varnish and weathering rinds with laser-induced*

- breakdown spectroscopy for application to ChemCam on Mars*, Appl. Opt. 51 (2012) B74-B82.
215. R.E. Russo, A.A. Bol'shakov, X. Mao, C.P. McKay, D.L. Perry, O. Sorkhabi, *Laser ablation molecular isotopic spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B 66 (2011) 99-104.
216. X. Mao, A.A. Bol'shakov, D.L. Perry, O. Sorkhabi, R.E. Russo, *Laser ablation molecular isotopic spectrometry: Parameter influence on boron isotope measurements*, Spectrochim. Acta Part B 66 (2011) 604-609.



# *Capítulo 2*



## **ANÁLISIS QUÍMICO DE SÓLIDOS SUMERGIDOS MEDIANTE LIBS: ENSAYOS IN-SITU EN EL MAR MEDITERRÁNEO**

### **1. Introducción**

Una de las razones que motivan el estudio de los yacimientos arqueológicos sumergidos es su gran impacto económico, lo que atrae a los cazadores de tesoros en busca de piezas antiguas con las que comerciar. Esta actividad expoliadora pone en peligro la integridad de los restos y de toda la información que estos contienen sobre su marco histórico. Además, el Patrimonio Histórico es una importante fuente de ingresos a través del turismo. Por todo ello, su conservación se hace imprescindible tanto cultural como económicamente. Por tanto, es necesario disponer de herramientas que permitan su análisis e identificación de forma fácil y rápida, de modo que se puedan adoptar las medidas oportunas para su protección y conservación en el menor espacio de tiempo posible.

El conocimiento de la composición química de un objeto arqueológico es de gran ayuda para su identificación. Sin embargo, las técnicas analíticas clásicas usadas en arqueología suelen necesitar que el objeto de interés sea trasladado al laboratorio. Esto limita su estudio en muchos casos, ya que no siempre es posible extraer esta pieza arqueológica de su yacimiento. Son varias las causas que pueden impedir este

traslado, pero las más habituales son su gran tamaño, como ocurre con esculturas o restos de barcos hundidos (pecios), la legislación vigente o, más comúnmente, los inconvenientes que ello conlleva, tanto de carácter económico como para la conservación de la pieza. El paso del tiempo consigue que el objeto alcance un estado de equilibrio con el entorno que lo rodea mientras está bajo el agua, evitando así su destrucción. Intentar sacar la pieza a la superficie supone, en muchos casos, un gran riesgo de deterioro para la misma. Esto se debe al complejo proceso necesario para estabilizar el objeto en su nuevo entorno. Para ello es preciso minimizar, entre otros factores, la oxidación causada por el oxígeno del aire. Además, se requiere eliminar previamente todo el agua absorbido por el material, tarea que puede llevar varios meses. Por todo ello, el análisis *in-situ* se convierte, en muchos casos, en la única alternativa para obtener información sobre la composición química del objeto.

A pesar de esta demanda, no existen muchas técnicas analíticas disponibles para llevar a cabo el análisis químico *in-situ* de objetos arqueológicos sumergidos. En realidad, solo aquellas basadas en la tecnología láser son capaces de afrontar este reto, ya que solo requieren acceso óptico a la muestra. Una de estas técnicas ha sido la espectroscopía Raman, que ha sido empleada para determinar la composición química de los minerales presentes en el lecho marino.<sup>2</sup> También la fluorescencia inducida por láser (*LIF*) ha podido emplearse en el propio yacimiento subacuático gracias al desarrollo de instrumentos basados en esta técnica realizado por el laboratorio láser de ENEA (Frascati, Roma).<sup>3</sup> Sin embargo, aunque Raman y *LIF* pueden aplicarse en este campo, no proporcionan información atómica. Hoy en día la espectroscopía de plasmas inducidos por láser o *LIBS* (del inglés *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) proporciona una nueva solución a este problema. El desarrollo de la tecnología, ha contribuido a que esta técnica se haya convertido en una herramienta de creciente aplicación<sup>4,6</sup> en los últimos años para el estudio y conservación del Patrimonio Histórico.<sup>7, 8</sup> La técnica *LIBS* combina prácticamente todos los requisitos deseables para este tipo de aplicaciones, incluyendo información atómica multi-elemental, rango ilimitado de materiales susceptibles de ser analizados y resultados en tiempo real sin necesidad de preparar la muestra previamente.<sup>9, 10</sup>

El análisis *LIBS* de líquidos fue estudiado por primera vez por Cremers y cols.<sup>11</sup> en 1984. Cuando un pulso láser es enfocado en el seno de un líquido, la interacción láser-agua produce un rápido calentamiento del líquido seguido de una expansión explosiva y de la formación de una burbuja de gas. Consecuentemente, el tiempo de vida del plasma generado es muy corto, por lo que se obtiene una señal relativamente pobre cuando el análisis *LIBS* se realiza mediante pulso simple.<sup>12</sup>

En los últimos años, el análisis de materiales sumergidos de interés arqueológico se ha convertido en un área de aplicación de creciente interés. En parte porque las capacidades analíticas de la técnica han mejorado con el desarrollo de la metodología de doble pulso.<sup>13-16</sup> En esta configuración, el primer pulso láser produce una burbuja de gas mientras que el segundo pulso ablaciona la muestra y re-excita el plasma dentro de esa burbuja. Recientemente, se ha aplicado esta configuración al análisis cuantitativo y semi-cuantitativo bajo agua de muestras sólidas<sup>17</sup> y sedimentos.<sup>18</sup> *LIBS* ha demostrado su capacidad para llevar a cabo el análisis bajo agua de un amplio rango de materiales sumergidos, entre los que se incluyen aleaciones metálicas (hierro, bronce y aleaciones de metales preciosos) y no metálicas (rocas y madera).

Para abordar el reto de analizar sólidos sumergidos en el entorno mismo de su yacimiento, se ha utilizado y adaptado al ambiente marino un instrumento *LIBS* remoto basado en el guiado de pulsos láser a través de un cable de fibra óptica.<sup>19-22</sup> Esta configuración permite analizar químicamente incluso aquellas muestras que no son fácilmente accesibles.<sup>23</sup> Actualmente, no hay otra técnica analítica capaz de proporcionar información atómica sobre la composición de un objeto que se encuentre sumergido a decenas de metros de profundidad en un entorno real. Además, dicha información es obtenida en tiempo real, lo que facilita la toma de decisiones durante la campaña de medida. De este modo es posible reducir costes al permitir la gestión de los recursos de un modo más eficiente. En este instrumento, tanto el pulso láser como la señal *LIBS* colectada son transmitidos a través del mismo cable de fibra óptica. Al mismo tiempo, un flujo coaxial de gas mejora la eficiencia de ablación al crear una interfase sólido-gas en la posición de análisis situada sobre la superficie de la muestra.<sup>24</sup>

Los resultados obtenidos han demostrado por primera vez la capacidad de la técnica para reconocer e identificar materiales arqueológicos en un entorno submarino. Los análisis *LIBS* se realizaron en muestras arqueológicas situadas a 30 m de profundidad en el Mar Mediterráneo. Cabe señalar que esta investigación ha sido considerada como pionera en la adaptación de *LIBS* al análisis bajo agua en un reciente *review* donde se repasa brevemente la historia de técnica hasta el año 2012.<sup>25</sup>

## 2. Experimental

### 2.1. Instrumentación

#### 1) Módulo principal

El instrumento está basado en un *setup* básico de ablación construido por la empresa especializada *Applied Photonics, Ltd* (APL) cuyos componentes se muestran en la Figura 1. Este sistema se localiza en el interior de una carcasa de dimensiones 122.5 x 62.5 x 77 cm con un peso total aproximado de 300 Kg. Dicha carcasa incluye un módulo óptico donde se realiza el acoplamiento laser-fibra y un umbilical flexible de 40 m de longitud, el cual contiene en su extremo una sonda manual y en su interior el cable de fibra óptica. En la Tabla 1 se recogen los parámetros estructurales del módulo principal, así como las características técnicas del láser. Sin embargo, el instrumento de APL no contenía los componentes requeridos para la sincronización y adquisición de espectros *LIBS*. En el Laboratorio Láser de la Universidad de Málaga se realizaron las modificaciones necesarias para mejorar las prestaciones de este prototipo y adaptarlo al análisis *LIBS* en un entorno submarino real.

En primer lugar, fue imprescindible implementar un módulo de adquisición de datos. Dicho módulo se instaló en el interior de la unidad principal e incluía un ordenador, un espectrómetro y un generador de pulsos y retrasos. Este último era el





*Figura 1. Componentes suministrados por Applied Photonics, Ltd fuera de la carcasa de transporte: umbilical de 40 m conectado al módulo óptico y fuente de alimentación del láser.*

**Tabla 1. Características técnicas y estructurales del módulo principal.**

<b>Módulo Principal de Análisis</b>	
Dimensiones	122.5 x 62.5 x 77 cm
Peso	300 Kg Aprox.
Longitud del umbilical	40 m
Diámetro de la fibra óptica	600 $\mu$ m
Potencia	1500 W
Láser	Q-Switch Nd:YAG (Big SKY CFR100)
Longitud de onda	1064 nm
Frecuencia de repetición	20 Hz
Ancho de pulso	7 ns
Energía máxima por pulso láser	100 mJ
Energía máxima de entrada a la fibra óptica	32 mJ
Energía máxima de salida a través de la sonda	15 mJ

encargado de controlar el sistema externamente desde la cubierta del barco. Además, en la tapa de la carcasa se adosó un monitor de alta luminosidad de 22" que permitía observar los espectros obtenidos en tiempo real desde cualquier ángulo, incluso a pleno Sol.

Por otro lado, se construyó un módulo auxiliar para suministrar la energía y el flujo de gas al módulo principal, dotando así al analizador de total autonomía. En la Figura 2 se muestra un diagrama esquemático del equipo en su conjunto. Cada una de estas partes se explicará a continuación con más detalle.

### *Sistema láser y módulo óptico*

El equipo emplea un láser pulsado de Nd-YAG (Big Sky Ultra CFR100) que opera a su longitud de onda fundamental (1064 nm), con un ancho temporal de 7 ns, una frecuencia de repetición de 20 Hz y una energía máxima de 100 mJ / pulso.

El haz láser es transmitido a lo largo de 45 m de fibra óptica hacia la sonda *LIBS* que se conecta al módulo óptico mediante un umbilical de 40 m. Los 5 m restantes de fibra se almacenan enrollados para reparar los posibles daños que el láser pueda causar al enfocarse sobre el extremo de entrada de la misma. El umbilical proporciona protección mecánica a la fibra y canaliza el gas de protección hacia la sonda de análisis. El flujo de gas, además de evitar la entrada de agua en el interior de la sonda, desplaza el líquido de la superficie de la muestra y crea una burbuja en cuya interfase sólido-gas se lleva a cabo el análisis *LIBS* bajo agua. De este modo, toda la energía alcanza la superficie de la muestra sin que se produzcan pérdidas debidas al calentamiento del líquido.

En el extremo final de la fibra, una sonda *LIBS* enfoca el haz láser sobre la superficie de la muestra mediante una configuración óptica apropiada. Este sistema se basa en una configuración de dos lentes, una lente colimadora que colecta el haz divergente a la salida de la fibra y lo dirige hasta una segunda lente que lo enfoca sobre la superficie de la muestra. Esta configuración permitía enfocar el haz en un *spot* de 500  $\mu\text{m}$  de diámetro.

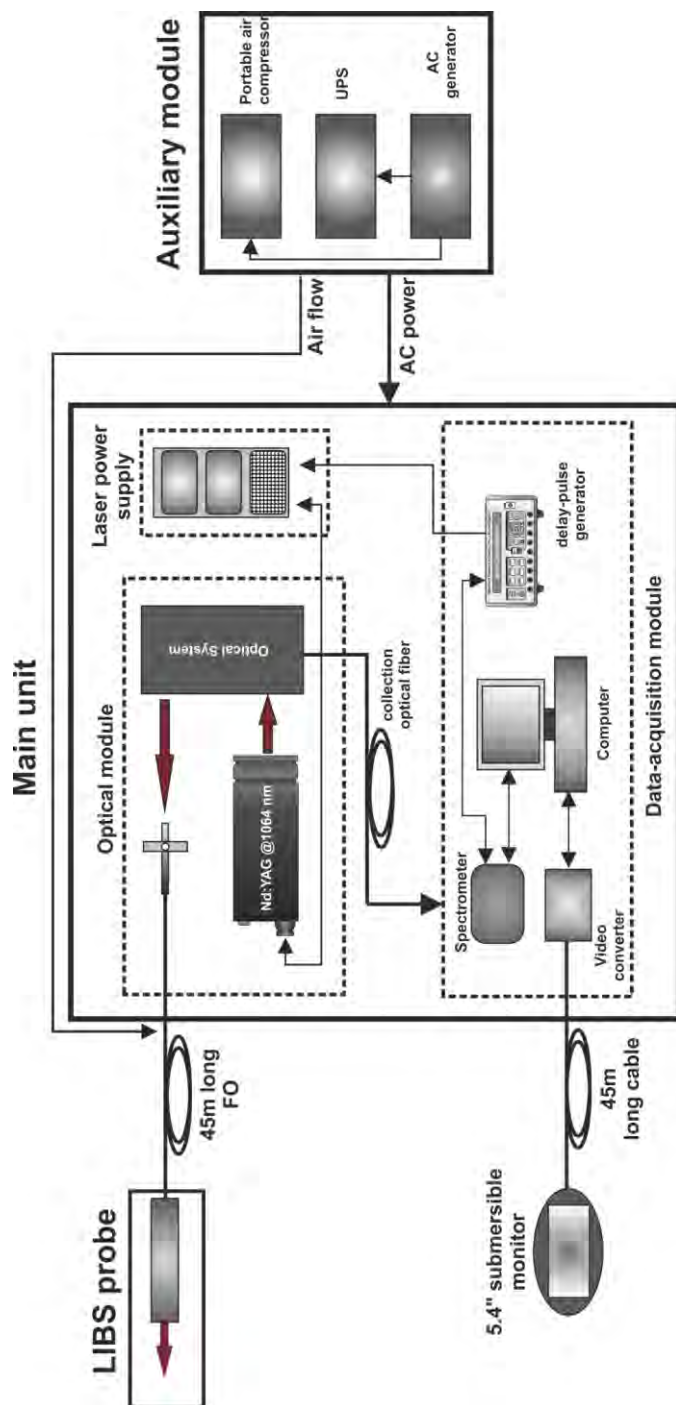


Figura 2. Esquema general del instrumento LIBS remoto empleado para el análisis de objetos arqueológicos sumergidos.



*Figura 3. Plasma formado bajo agua durante el análisis de una lámina de plomo.*

A modo ilustrativo, en la Figura 3 se muestra una imagen del plasma formado durante el análisis de una muestra metálica bajo agua. Como se puede observar, el extremo de la sonda debe apoyarse sobre la superficie de la muestra. Mediante la boquilla de rosca ajustable es posible controlar la distancia entre la superficie de la muestra y el punto fijo de enfoque del haz láser. La radiación emitida por el plasma es guiada de nuevo hasta el módulo óptico a través de la misma fibra. A la salida, la radiación que contiene la información analítica del plasma, es reflejada por un espejo perforado que la dirige mediante otro sistema de lentes hacia la entrada de una fibra óptica de colección ( $600\ \mu\text{m}$  de diámetro; 2 m de longitud;  $\text{NA}=0.22$ ) que la conduce al módulo de adquisición de datos, donde será procesada.

En la Figura 4 se muestran todos los componentes incluidos en el módulo óptico, tanto para el guiado de la radiación láser (trazo continuo) hacia el interior del cable de fibra óptica de  $600\ \mu\text{m}$  de diámetro como para coleccionar la luz procedente del plasma (trazo discontinuo) tras abandonar el extremo de la fibra óptica. Esta figura incluye además las características de dichos componentes.

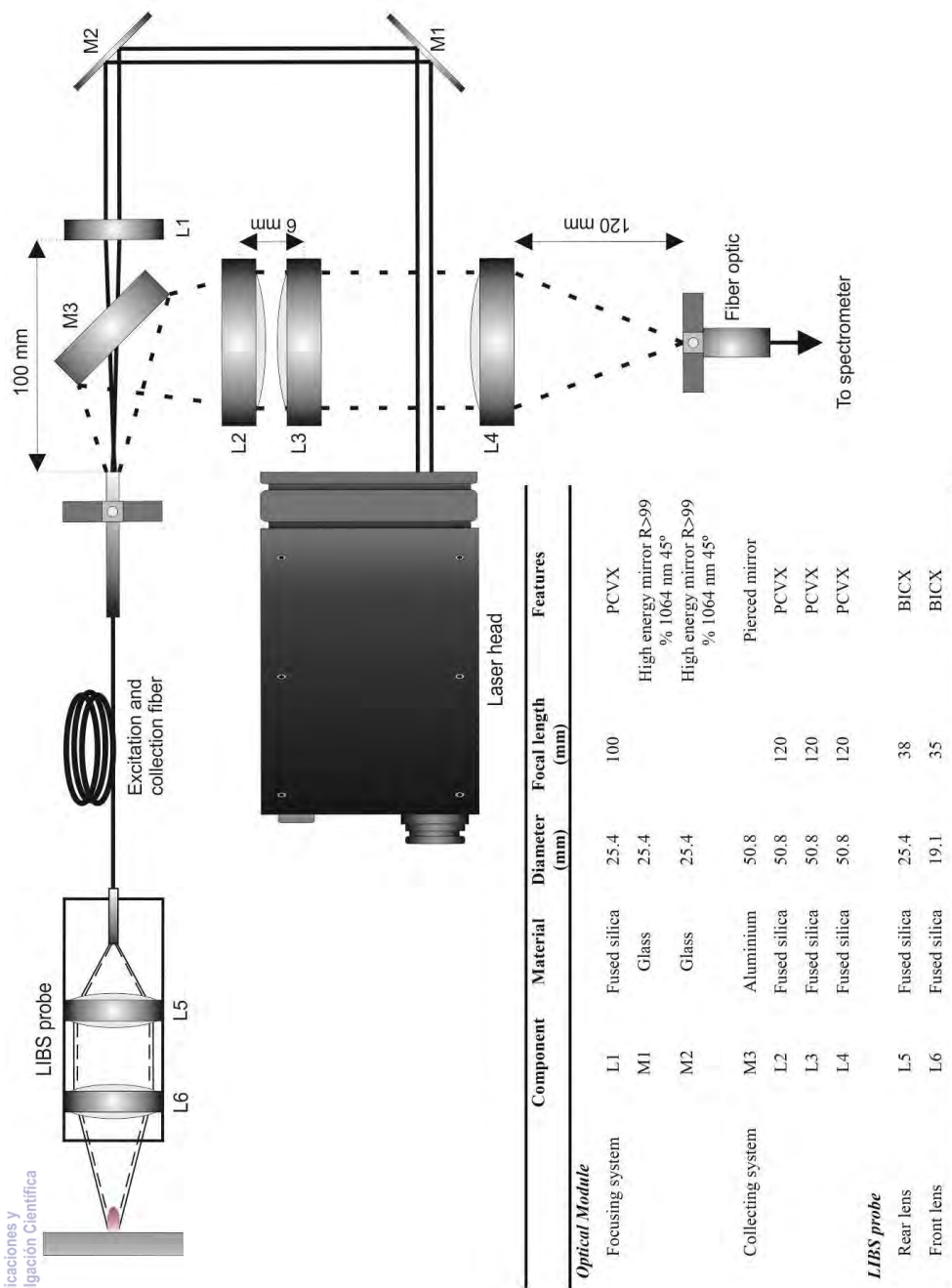


Figura 4. Optical lay-out y características de todos los componentes correspondientes al módulo óptico y a la sonda de análisis.

### *Módulo de adquisición de datos*

Este módulo consiste en una estructura de aluminio especialmente adaptada para fijar perfectamente sus tres partes: espectrómetro, PC y convertidor de video. El espectrómetro es un Czerny-Turner cruzado con una red holográfica de difracción de 1200 líneas por mm (Avantes, modelo AvaSpec-2014-USB2). Esta configuración proporciona una resolución espectral de 0.1-0.2 nm / pixel en el rango espectral entre 300-550 nm. Como veremos más adelante, el *delay* óptimo de adquisición resultó ser de 1  $\mu$ s, lo que corresponde a la señal *LIBS* con mejor relación señal-ruido (SNR). Respecto al PC, se eligió una placa-madre compacta a fin de reducir el tamaño y el peso del prototipo. Cuando la luz colectada llega al espectrómetro, el *software* instalado en el PC muestra, simultáneamente, el espectro correspondiente tanto en el monitor de alta luminosidad de 22" instalado en la tapa de la caja de transporte del módulo principal (*Litemax SLD2225*), como en un monitor sumergible de 5.4" (suministrado por *API*) que puede llevar consigo el buzo durante el análisis a fin de controlar si la medida se ha realizado correctamente. Esto es posible gracias al convertidor de video incorporado en el instrumento.

El control del láser se realizó externamente mediante un generador de pulsos y retrasos (*Stanford Research Systems* modelo *DG535*) capaz de sincronizar el momento de apertura del detector con el evento láser. Además, permite controlar los parámetros temporales implicados en la adquisición de los datos.

### **II) Módulo auxiliar**

Todo equipo portátil debe gozar de total autonomía energética para poder ser utilizado en una campaña de campo. De ahí la importancia del módulo auxiliar en este sistema, ya que aporta tanto el suministro de energía necesario para el funcionamiento del equipo, como el flujo de aire que requiere el análisis bajo agua. Este módulo auxiliar presenta una estructura robusta (123 x 60 x 67 cm) e incluye en



*Figura 5. A la izquierda se muestra el módulo auxiliar cerrado, a la derecha puede verse su interior. El compresor de aire portátil y el SAI se encuentran en la parte de arriba, mientras que el generador de corriente se encuentra abajo.*

su interior un compresor de aire, un generador eléctrico y un estabilizador de corriente. Estos componentes se muestran en la Figura 5.

El aire utilizado como gas protector se obtiene de una forma barata, inagotable y fácil de transportar a través del compresor de aire portátil, el cual es capaz de proporcionar hasta 8 bares de presión. Se evitan así, los problemas derivados de la necesidad de transportar varias balas de helio o argón, y el elevado coste que esto supondría.

El generador de corriente posee tecnología *inverter*, una potencia de 3500 W y una autonomía de trabajo de hasta 7 h sin necesidad de recargar el depósito de gasolina. Estas prestaciones son más que suficientes para cubrir los requerimientos energéticos del equipo en una campaña de campo.

Existe un tercer elemento importante en el módulo auxiliar. Se trata de un estabilizador de corriente con la función SAI (Sistema de Alimentación

Ininterrumpida). Este funciona como una batería que permite mantener el suministro de energía al equipo durante 10-15 minutos si el generador de corriente se detuviese inesperadamente. De este modo, se mantendría el suministro eléctrico al compresor de aire permitiendo sacar la sonda del agua antes de que se produjese la entrada accidental de agua en el equipo.

Por tanto, el empleo de este módulo auxiliar confiere al analizador total autonomía, permitiéndole adquirir datos en cualquier entorno real. Esto es de vital importancia puesto que, aunque el equipo está pensado para su aplicación subacuática, también puede ser usado a campo abierto donde lo habitual es no disponer de suministro eléctrico.

## 2.2. Muestras

Las muestras con las que se realizaron los estudios que se presentan en este capítulo fueron proporcionadas por el Centro de Arqueología Subacuática (CAS), dependiente del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (IAPH). Dichas muestras procedían de yacimientos submarinos localizados en las costas andaluzas, incluyendo materiales tanto de tipo orgánico (madera o hueso entre otras) como de tipo inorgánico (aleaciones metálicas, cerámica y roca). Estos materiales eran heterogéneos, de forma irregular y presentaban concreción superficial y corrosión debido al paso del tiempo. En la Tabla 2 se resumen las características de aquellas muestras representativas que fueron seleccionadas para realizar los estudios bajo agua.

Con el propósito de simular las condiciones de análisis en un entorno marino real, se empleó un tanque de agua de 100 litros de capacidad el cual se llenó, en primera instancia, de agua procedente del Mar Mediterráneo. Tras los primeros ensayos, se corroboró que, como cabía esperar, la composición del agua no era relevante puesto que esta es apartada por el gas durante el análisis. Por ello, los posteriores estudios se llevaron a cabo usando agua procedente de la red que abastece el laboratorio.



**Tabla 2. Información sobre las muestras analizadas mediante el analizador *LIBS* remoto**

Item	Origen	Material	Descripción de la muestra
#1	Orgánico	Hueso	Fragmento de hueso
#2	Inorgánico	Cerámica	Cerámica arqueológica
#3	Inorgánico	Hierro	Muestra arqueológica de hierro
#4	Inorgánico	Bronce	Lámina de bronce
#5	Inorgánico	Bronce	Bronce arqueológico
#6	Inorgánico	Bronce	Bronce plomado
#7	Inorgánico	Hierro	Con depósito calcáreo
#8	Inorgánico	Plata	Lámina de plata
#9	Inorgánico	Oro	Lámina de oro

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Condiciones óptimas para el análisis *LIBS* subacuático

A la hora de diseñar un instrumento *LIBS* remoto es importante elegir correctamente la fibra óptica que más se adapte a las necesidades requeridas. En nuestro caso, se empleó una fibra multimodo de 600  $\mu\text{m}$  de diámetro, con un núcleo de sílice (550  $\mu\text{m}$ ) y un revestimiento de sílice fluorada. Esta fibra es óptima para transmitir radiación en la región UV-NIR, además, su alto contenido en grupos hidroxilo le confiere resistencia a la solarización. Este fenómeno consiste en la aparición de defectos atómicos en la estructura de la fibra debido a una exposición prolongada a radiación UV cuya longitud de onda sea inferior a 300 nm. Dichos defectos provocan una disminución de la eficiencia de transmisión de la fibra óptica, pudiendo llegar a inutilizarla totalmente con el tiempo. La presencia de grupos hidroxilo en su estructura protege a la fibra óptica de este deterioro.

### **I) Efecto de los parámetros operacionales del láser sobre la señal LIBS**

Los principales parámetros relacionados con la fuente de emisión láser que deben controlarse son, principalmente, la energía por pulso y la sincronización de la apertura del espectrómetro con el momento en que se produce el evento láser.

Llegados a este punto, es necesario señalar que existe un inconveniente inherente al empleo de fibra óptica para el guiado de pulsos láser. Se trata de una atenuación de la energía a lo largo de su recorrido, que es tanto mayor, cuanto mayor es la longitud de la fibra y cuanto más cerca del ultravioleta se encuentre su longitud de onda. De ello se derivan dos consecuencias principales. La primera consecuencia es que, cuando se utiliza una configuración de pulso simple, sólo un 50% de la energía enfocada a la entrada de la fibra alcanza el extremo de la sonda tras los 45 m de recorrido. Esto se vuelve aún más crítico si se tiene en cuenta que la señal obtenida es directamente proporcional a la energía del pulso láser en la mayoría de los casos, y que no es posible elevar indefinidamente la energía de entrada en la fibra. La energía incidente no debe superar los 30 mJ / pulso debido al umbral de daño relativamente bajo de la fibra óptica. En caso contrario, el riesgo de ruptura de la misma será cada vez mayor. Por ello, todos los estudios han sido realizados fijando una energía de salida del láser de 32 mJ / pulso, puesto que la energía del haz queda reducida un 10% tras atravesar los componentes ópticos necesarios para enfocarse a la entrada de la fibra. La segunda consecuencia es la pérdida casi total de señal en el espectro a longitudes de onda inferiores a 350 nm, es decir, prácticamente toda la porción de luz colectada en la región ultravioleta.

A pesar de que el equipo presenta una energía máxima de salida de 15 mJ y de sus limitaciones en la región ultravioleta, sus prestaciones son suficientes para llevar a cabo con éxito el análisis *LIBS* de muestras bajo agua. Por otro lado, tal y como se comenta en la *sección experimental* de este capítulo, el tamaño de *spot* es 450-500  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Respecto a la sincronización, el sistema *LIBS* fue sincronizado externamente a través de un generador de pulsos y retrasos utilizando como disparador la lámpara de

bombeo del láser. Así, la salida de la lámpara de la fuente de alimentación (*flash lamp out*), se conectó directamente al generador de pulsos como disparador externo (*external trigger*). El valor del *Q-switch* se fijó en  $260\ \mu\text{s}$  ( $32\ \text{mJ}$  / pulso) respecto al pulso eléctrico de la lámpara utilizado como *trigger*.

Con el fin de aumentar la sensibilidad de sistema respecto a los elementos minoritarios, se realizó un estudio para averiguar el *delay* óptimo de adquisición. Es decir, para determinar el momento de apertura del espectrómetro, tras producirse el evento láser, en el que se obtiene la mejor relación señal-ruido (SNR). Este retraso en el inicio de la adquisición de datos se debe a la necesidad de evitar el continuo de luz blanca que domina la radiación emitida por el plasma en sus primeros instantes de vida. El *bremssstrahlung* (término alemán que hace referencia a la emisión de luz por parte de los electrones que se ven frenados por la presencia de campos electromagnéticos), y la recombinación de radiación en el plasma, son los causantes de este continuo de radiación que empobrece la señal al introducir mayor cantidad de ruido en la medida y fondo más elevado del espectro sin aportar ningún beneficio.

Este estudio se llevó a cabo analizando un patrón de bronce certificado. Los resultados de dicho estudio se muestran en la Figura 6. Aquí se observa que la mejor SNR para los elementos minoritarios, que en este caso son Pb y Sn, se obtiene cuando la apertura del espectrómetro se produce  $1\ \mu\text{s}$  después del evento láser, es decir, después del tiempo fijado para el *Q-switch*. La SNR representada se calculó dividiendo la señal neta entre la desviación estándar del *background* en las cercanías del pico.

El generador de pulsos es el responsable de indicar el momento de apertura al espectrómetro. Sin embargo, no se puede fijar un tiempo de  $1\ \mu\text{s}$  que, como se ha demostrado, es el valor óptimo. La razón es que el espectrómetro utilizado posee un tiempo de respuesta de  $1.3\ \mu\text{s}$ . Por tanto, para conseguir un *delay* de  $1\ \mu\text{s}$ , el espectrómetro debe recibir la orden de abrirse  $0.3\ \mu\text{s}$  antes respecto al tiempo fijado en el *Q-switch*, es decir, respecto al momento en el que se produce el evento láser. El diagrama de tiempos completo se muestra en la Figura 7.

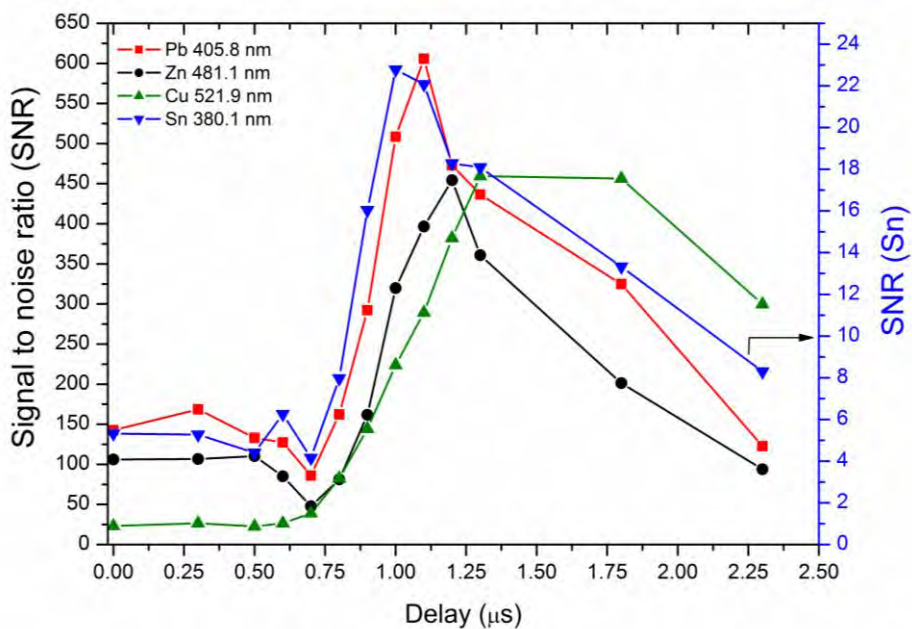


Figura 6. Optimización de la relación señal-ruido en función del “delay” de adquisición.

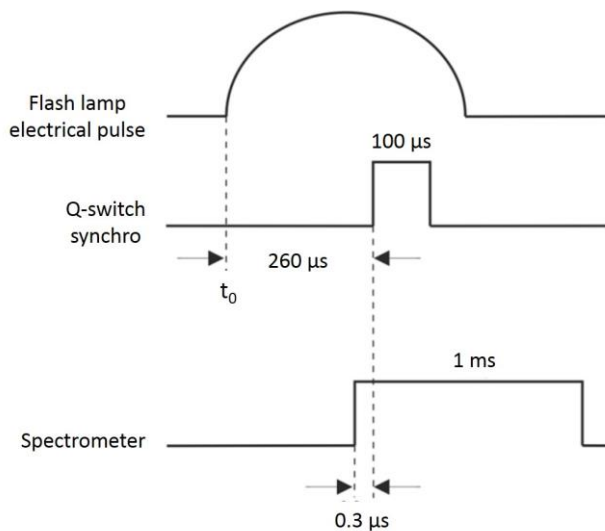


Figura 7. Sincronización de la apertura del espectrómetro respecto al evento láser: diagrama de tiempos.

## *II) Efecto de los parámetros operacionales de la sonda sobre la señal LIBS*

Con el objetivo de optimizar los resultados proporcionados por el equipo, se optimizaron en el laboratorio aquellos parámetros que pueden afectar a la calidad de la señal *LIBS* como, por ejemplo, la distancia lente-muestra, el ángulo de incidencia de la radiación láser y la posición relativa del sistema sonda-muestra respecto a la dirección del burbujeo originado por la sonda *LIBS* de análisis.

Los estudios de parametrización se realizaron utilizando una muestra certificada de bronce en el interior de un tanque de agua. En este primer ensayo se utilizó He a 2 bares de presión como gas protector. Para asegurar la exactitud y precisión de las medidas, se utilizó siempre el mismo protocolo de muestreo. Cada punto de análisis es el resultado de promediar 5 medidas, cada una de ellas interrogada con 25 pulsos láser. El valor de la medida se obtiene promediando los 15 últimos pulsos de la serie tras considerar los 10 primeros pulsos de limpieza.

La sonda sumergible consta de una apertura de 2 mm de diámetro, cuya posición debe ser ajustada para alcanzar las condiciones óptimas de enfoque. La sonda deberá estar en contacto directo con la superficie de la muestra. En la Figura 8A se muestra la intensidad de la señal de Cu (I) 521.96 nm como función de la distancia lente-muestra. Una distancia igual a 0 mm implica que la muestra se encuentra situada en el punto focal de la lente. Se puede observar como la intensidad neta de cobre alcanza su valor máximo cuando el haz es enfocado 0.5 mm sobre la superficie de la muestra (+0.5 mm). Se observa un comportamiento similar cuando el punto focal se sitúa 0.5 mm bajo la superficie de la muestra (-0.5 mm). En ambos casos, la señal *LIBS* disminuye rápidamente al aumentar la distancia, ya que disminuye la dosis de energía depositada sobre la superficie de la muestra en términos de fluencia ( $\text{mJ} / \text{cm}^2$ ). Es decir, la misma energía por pulso se aplica sobre un área superficial cada vez mayor a medida que el haz se desenfoca. El rango de operación es estrecho como consecuencia de la corta distancia focal (35 mm) requerida para enfocar el láser procedente del extremo de salida de la fibra óptica. A la vista de estos resultados, la distancia lente-muestra se fijó a 0.5 mm sobre la superficie de la muestra.

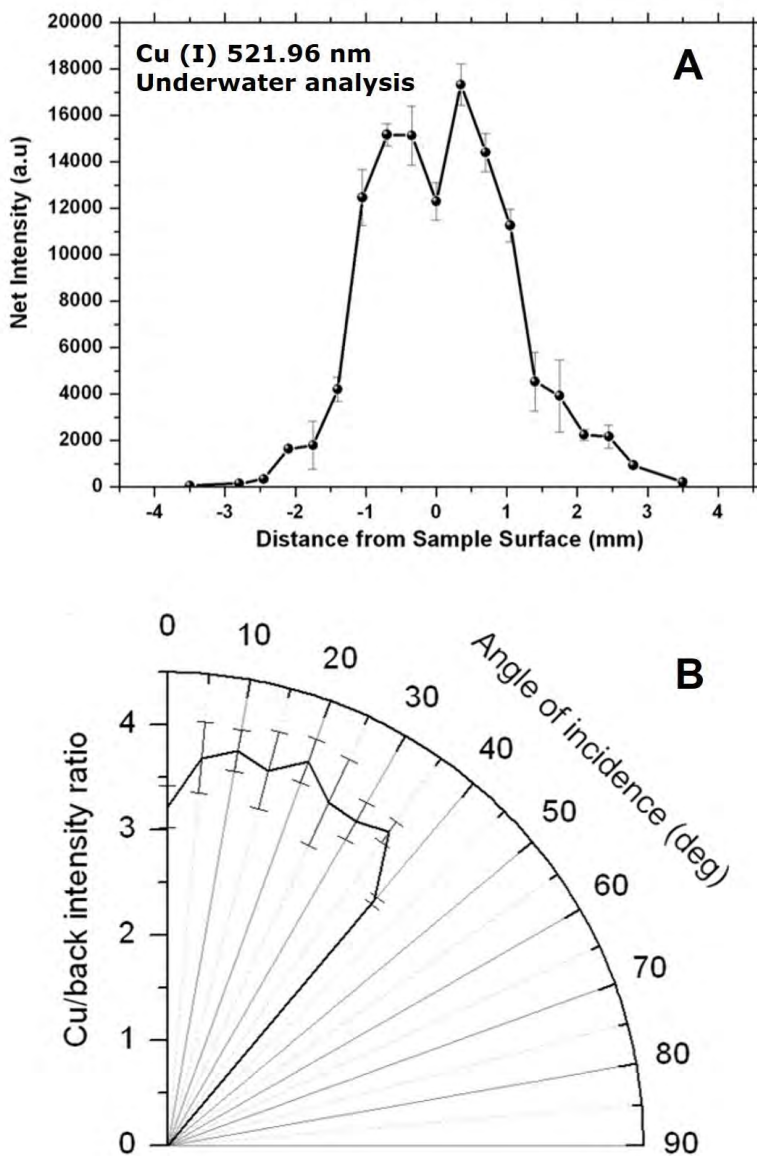


Figura 8. Efecto de los parámetros operacionales sobre la señal LIBS. A) Intensidad neta de la línea de Cu (I) a 521.96 nm como función de la distancia lente-muestra. B). influencia del ángulo de incidencia del láser respecto a la superficie de la muestra.

Cabe señalar, que esta dependencia de la distancia láser-muestra es algo menor cuando se analiza la misma muestra fuera del agua. En este caso se permite un desenfoque de hasta 1.5 mm antes de que la señal disminuya bruscamente.

La influencia del ángulo de incidencia del láser respecto a la superficie de la muestra debía ser un parámetro a considerar teniendo en cuenta las difíciles condiciones de estabilidad a las que debe enfrentarse el buzo durante el análisis debido a las corrientes marinas. En la Figura 8B se presenta la influencia del ángulo de incidencia de la radiación láser sobre la señal *LIBS* de una muestra de bronce. Como se observa, la máxima señal se alcanza cuando la sonda se sitúa prácticamente normal a la superficie ( $0-10^\circ$ ). Cuando la intensidad del cobre se normaliza al *background* del espectro, la respuesta *LIBS* se mantiene prácticamente constante en un rango entre  $0^\circ$  y  $40^\circ$ . Sin embargo, no se observa ninguna señal más allá de este ángulo debido a la dificultad de coleccionar la luz del plasma bajo esas condiciones geométricas.

A fin de determinar si la orientación espacial del conjunto sonda-muestra tiene

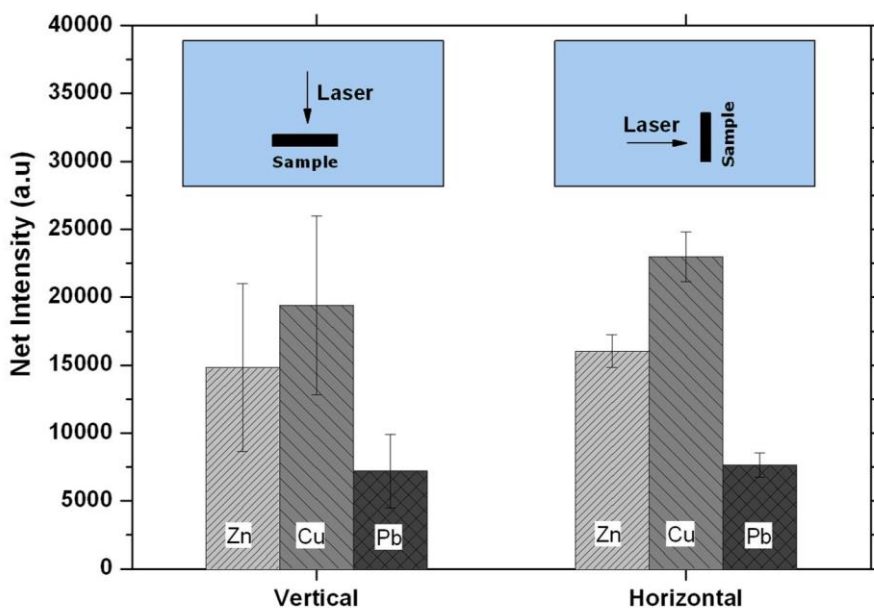


Figura 9. Influencia de la orientación de la sonda en el interior del agua durante el análisis de una muestra certificada de bronce.

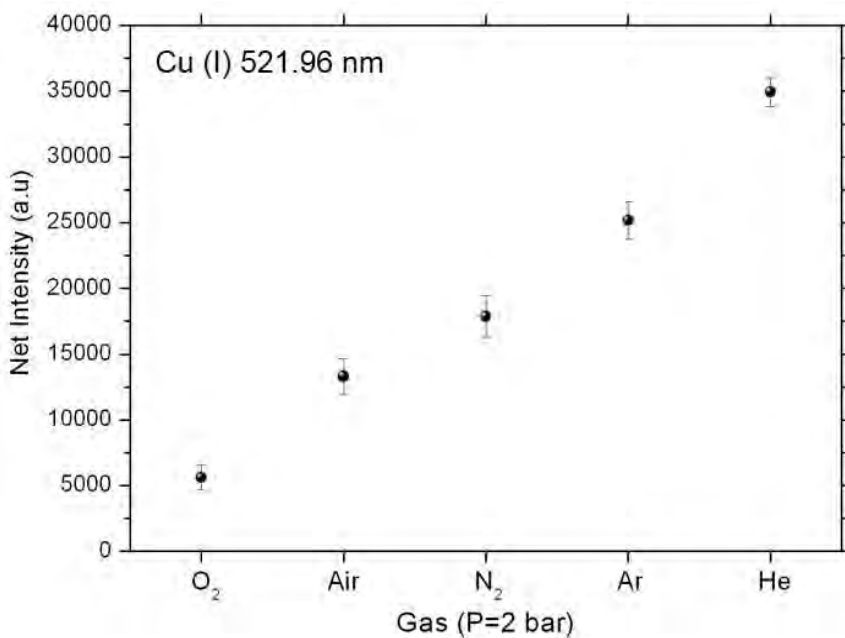
algún tipo de influencia sobre la señal *LIBS* durante el análisis subacuático, se analizaron las señales de Cu, Zn y Pb en una muestra de bronce sumergida usando dos orientaciones de la sonda respecto a la superficie del agua: vertical y horizontal. Para cada una de estas orientaciones se realizaron 5 medidas, cuyos promedios y desviaciones estándar se muestran en la Figura 9. Hay que resaltar que, aunque se obtuvieron valores similares de intensidad neta con ambas orientaciones, se observa una señal más intensa y precisa cuando la sonda trabaja en posición perpendicular al burbujeo procedente de la sonda *LIBS* de análisis. Este resultado se justifica teniendo en cuenta que el gas de protección se encuentra burbujeando en el agua durante el análisis. Cuando la sonda trabaja en posición vertical, el flujo de burbujas causa un régimen turbulento colineal al camino óptico. En este caso, la luz del plasma puede ser dispersada por estas burbujas y, consecuentemente, la señal *LIBS* y la precisión de la medida disminuyen. Esto no es un problema en posición horizontal, ya que el régimen turbulento creado por las burbujas de aire es ortogonal al camino óptico.

### III) Gases de protección

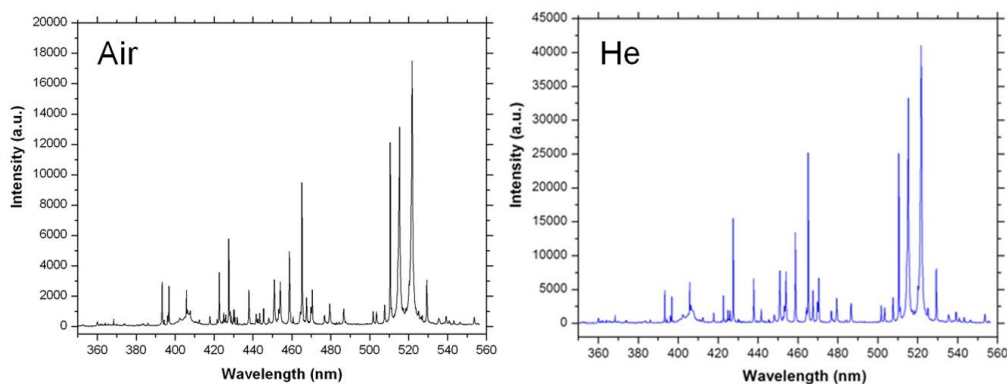
El empleo de un gas de protección o gas de purga es clave para evitar la entrada de agua en el interior de la sonda de análisis. La gran atenuación que produce el agua sobre la radiación de 1064 nm evitaría la deposición de una dosis suficiente de energía sobre la posición de análisis. Al mismo tiempo, se evita la deposición de partículas procedentes de la muestra sobre la lente de enfoque. El flujo de gas procedente del módulo auxiliar viaja a través del umbilical y es expulsado al exterior a través de un orificio situado en la punta de la sonda. Este flujo de gas desplaza el agua de la superficie de la muestra y crea una interfase sólido-gas, facilitando así el análisis *LIBS* bajo agua. De este modo, en comparación con una interfase sólido-líquido, se mejora la eficiencia de ablación puesto que se evita la pérdida de energía que ocasionaría el calentamiento del líquido.

Además, se produce una mayor emisión del plasma como consecuencia del aumento tanto de la temperatura como de la densidad electrónica del mismo. Esto es





*Figura 10. Intensidad de la señal neta de la línea Cu (521.96 nm) durante el análisis bajo agua de una muestra certificada de bronce en función del gas de protección utilizado.*



*Figura 11. Espectros LIBS de la muestra certificada de bronce adquiridos bajo agua usando aire y helio como gases de protección (P=2 bar).*

debido a las colisiones que se producen con el gas circundante por parte del material ablacionado, de los electrones y de las distintas especies (excitadas o no) presentes en la pluma. Se evaluaron distintos gases ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, He y aire) durante el análisis de una muestra certificada de bronce. Los resultados se muestran en la Figura 10. Como puede observarse, el He proporcionaba la señal más intensa. Sin embargo, la Figura 11 muestra que no se observó información adicional sobre la composición de la muestra en comparación con los resultados obtenidos usando aire. Por tanto, puesto que el aire se obtiene fácilmente empleando el compresor portátil y a un coste mucho menor, es lógico emplear este gas para el análisis rutinario. El uso de helio o argón puede ser útil en alguna aplicación concreta donde sea necesario aumentar la sensibilidad de la señal. Por ejemplo, para análisis cuantitativo de elementos minoritarios.

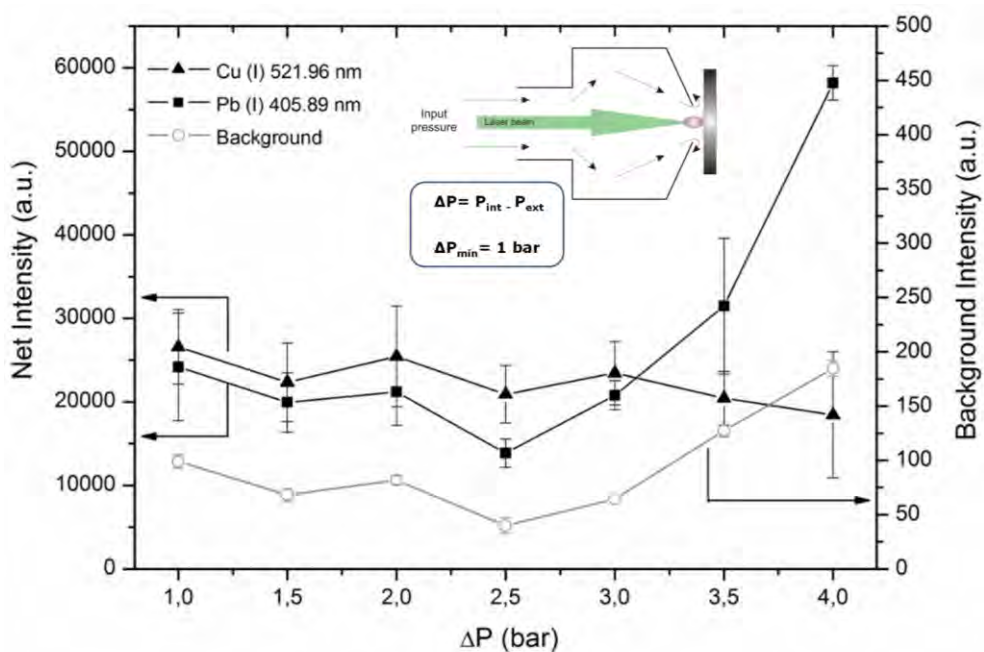


Figura 12. Influencia de la diferencia de presiones ( $\Delta P$ ) entre el interior y el exterior de la sonda de análisis en la señal LIBS de Cu (521.96 nm), Pb (405.89 nm) e intensidad del background.

A fin de evitar la entrada de aire en el interior de la sonda de análisis, la diferencia de presiones ( $\Delta P$ ) entre el interior y el exterior de la misma debe ser superior a 1 bar. En la Figura 12 se muestra la influencia de  $\Delta P$  sobre la señal *LIBS* de Cu (521.96 nm), Pb (405.89 nm) y el *background*. Como se observa, la intensidad de la señal es prácticamente constante cuando  $\Delta P$  se sitúa entre 1 y 3 bares. A valores mayores se observó un incremento tanto en la señal *LIBS* como en el *background*. Este hecho (que se discutirá más adelante) es especialmente interesante cuando se trabaja a grandes profundidades en el fondo del mar. Por otro lado, la precisión de los resultados fue bastante satisfactoria, obteniéndose unos valores para la desviación estándar relativa (RSD) entre 8-15 %.

#### *IV) Caracterización espectral de materiales sumergidos*

Desde un punto de vista arqueológico, es muy interesante disponer de un instrumento *LIBS* remoto capaz de reconocer materiales sumergidos, especialmente en aquellas circunstancias en las que el objeto no es reconocible a simple vista debido a condiciones baja visibilidad o a un alto grado de corrosión del artefacto. En este sentido, la identificación de aquellos hallazgos que pueden tener valor arqueológico, ayuda a tomar decisiones sobre la conveniencia o no de extraer la muestra de su yacimiento así como sobre su posterior conservación.

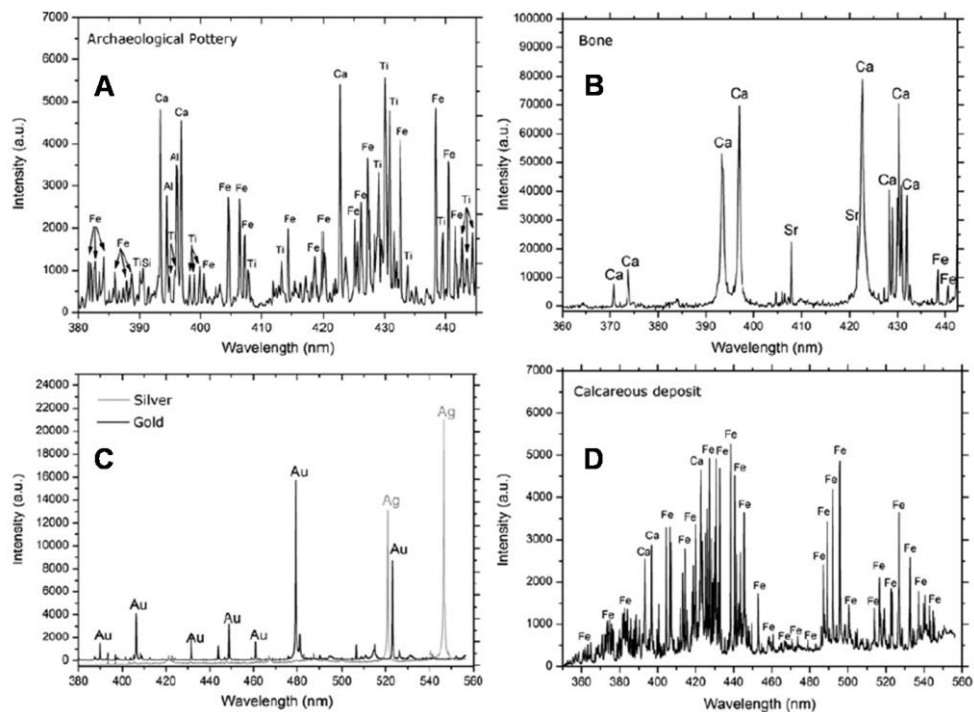
Se adquirieron los espectros *LIBS* de varias muestras sumergidas para realizar su caracterización espectral en el rango entre 350-550 nm. En estos estudios se empleó un flujo de gas con un diferencial de presiones  $\Delta P = 1$  bar. En la Tabla 3, se muestran las principales líneas atómicas observadas en la ventana espectral del equipo, útiles para identificar un material desconocido.

Con respecto a los espectros adquiridos, no se observó la presencia de líneas resonantes auto-absorbidas. Debido a la interfase sólido-gas generada por el flujo de aire, la señal obtenida para el material sumergido fue del mismo orden que la obtenida fuera del agua a presión atmosférica manteniendo las mismas condiciones

Tabla 3. Líneas atómicas de interés (en nm) para la identificación de materiales sumergidos.

	Materiales					
	Bronce	Alcación hierro	Cerámica	Roca	Madera	Hueso
<b>Cu</b>	465.2, 510.7, 515.5, 521.9	-	-	-	-	-
<b>Pb</b>	364.1, 368.4, 374.1, 405.9	-	-	-	-	-
<b>Sn</b>	380.21	-	-	-	-	-
<b>Zn</b>	468.1, 472.3, 481.2	-	-	-	-	-
<b>Fe</b>	-	487.3, 489.3, 492.2, 495.9	487.3, 489.3, 492.2, 495.9	487.3, 489.3, 492.2, 495.9	487.3, 489.3, 492.2, 495.9	-
<b>Ca</b>	-	-	393.5, 396.9, 422.2	393.5, 396.9, 422.2	393.5, 396.9, 422.2	393.5, 396.9, 422.2
<b>Al</b>	-	-	394.5, 396.3	394.5, 396.3	-	-
<b>Ti</b>	-	-	394.9, 395.7, 398.3, 39.1, 400.0	-	-	-
<b>Sr</b>	-	-	-	407.9, 421.7, 460.9	-	407.9, 421.7, 460.9
<b>Mn</b>	-	401.9, 403.2, 404.2	-	-	401.9, 403.2, 404.2	-
<b>Cr</b>	-	425.5, 427.6, 429.1	-	-	-	-

experimentales. Además, la reproducibilidad de los espectros obtenidos bajo agua fue, en la mayoría de los casos, bastante buena ( $RSD < 10\%$ ). Únicamente aquellas muestras con un alto grado de corrosión presentaban fluctuaciones pulso a pulso superiores al 10 % de RSD. La Figura 13 muestra los espectros *LIBS* correspondientes a algunos de los materiales analizados bajo agua. Estos espectros fueron adquiridos promediando el resultado de 5 posiciones de análisis adyacentes, cada una de las cuales se interrogó con 50 pulsos láser. De este modo se obtuvo el espectro típico de cada material. Como se observa, las diferencias entre materiales son apreciables. Así, la Figura 13A muestra que la cerámica arqueológica estudiada está compuesta principalmente por cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), arcilla (aluminosilicatos de Ca y Mg),  $\text{TiO}_2$  y óxidos de hierro. A pesar de que la identificación de los picos pudo realizarse sin problemas en este caso concreto, el análisis de materiales cerámicos presenta bastante dificultad con este equipo, puesto que se usa una configuración de pulso simple (SP)



*Figura 13. Espectros LIBS bajo agua obtenidos en laboratorio: A) cerámica de procedencia arqueológica, B) hueso, C) metales preciosos y D) concreción de hierro.*

convencional. Lo mismo ocurre, como se observa en la Figura 13B, con las muestras de hueso, donde fue necesario acumular señal para poder obtener su espectro correspondiente. En el hueso analizado se detectó el Ca y el Sr típicos de este tipo de muestras, observándose además la presencia de Fe. Otros materiales de interés que pueden ser localizados en un yacimiento arqueológico subacuático son los metales preciosos, principalmente oro y plata. La Figura 13C contiene los espectros de ambos metales en el rango espectral entre 380-555 nm. Con el tiempo, el agua de mar produce la oxidación de los objetos y la deposición de capas sedimentarias (concreción) en la superficie de la muestra. En la Figura 13D se analiza este tipo de concreción. En este caso está compuesta por hierro, la más común, pero estas capas también pueden formarse por la deposición de material calcáreo procedente de caparzones de moluscos principalmente.

### 3.2. Ensayos in-situ en el Mar Mediterráneo

Con el propósito de evaluar el rendimiento del instrumento *LIBS* remoto, se organizó una campaña de medida en el Mar Mediterráneo el 20 de Julio de 2010. Para poder alcanzar la máxima profundidad a la que el equipo nos permitía analizar (30-35 m), el barco se ancló a 1 milla (1.6 Km) de la costa en la Bahía de Málaga (playa de “El Candado”). En la Figura 14 se presentan aquellas muestras que fueron seleccionadas para esta campaña de medida.

En la Figura 15 aparecen todos los integrantes del equipo que participó en la campaña.

La Figura 16 muestra una serie de fotografías que resumen cómo transcurrió la jornada. En la Figura 16A se recoge el momento en el que se cargó el instrumento en el barco con la ayuda de una grúa. El equipo remoto ya desplegado en cubierta se muestra en la Figura 16B. Durante el proceso de medida, los espectros se mostraban



*Figura 14. Set de muestras utilizado durante la campaña de medida en el Mar Mediterráneo. De izquierda a derecha: bronce con alto contenido en Zn, bronce plomado, dos rocas, bronce de procedencia arqueológica y perno de hierro.*





*Figura 15. Integrantes del equipo que participó en la campaña. Aparecen, de izquierda a derecha, D. Jiménez Vega (jefe de operadores de SATEMAR), J.J. Laserna (investigador principal de la UMA), V. Lazic (investigadora de ENEA), I. Entralla y L. Pellejero (buzos profesionales), F.J. Fortes y S. Guirado (investigadores de la UMA) y la tripulación formada por J. Lloret, T. Burbano y D. Belmonte.*

en la pantalla de módulo principal en tiempo real, lo que puede observarse en las Figuras 16C y 16D. Los análisis fueron realizados a 30 m de profundidad por un buzo profesional que portaba la sonda de análisis, lo que se recoge en la Figura 16E. El buzo iba equipado con una escafandra provista de grabación de vídeo y audio que permitía la comunicación con la cubierta del barco. Mientras, un segundo buzo equipado con otra cámara de vídeo grababa todo el proceso mientras portaba el monitor sumergible que aparece en la Figura 16F. Esto les permitía saber en cada momento, mediante la aparición o no de espectros en la pantalla, si el análisis se estaba realizando correctamente o no. El sistema funcionó con total autonomía gracias al módulo auxiliar.

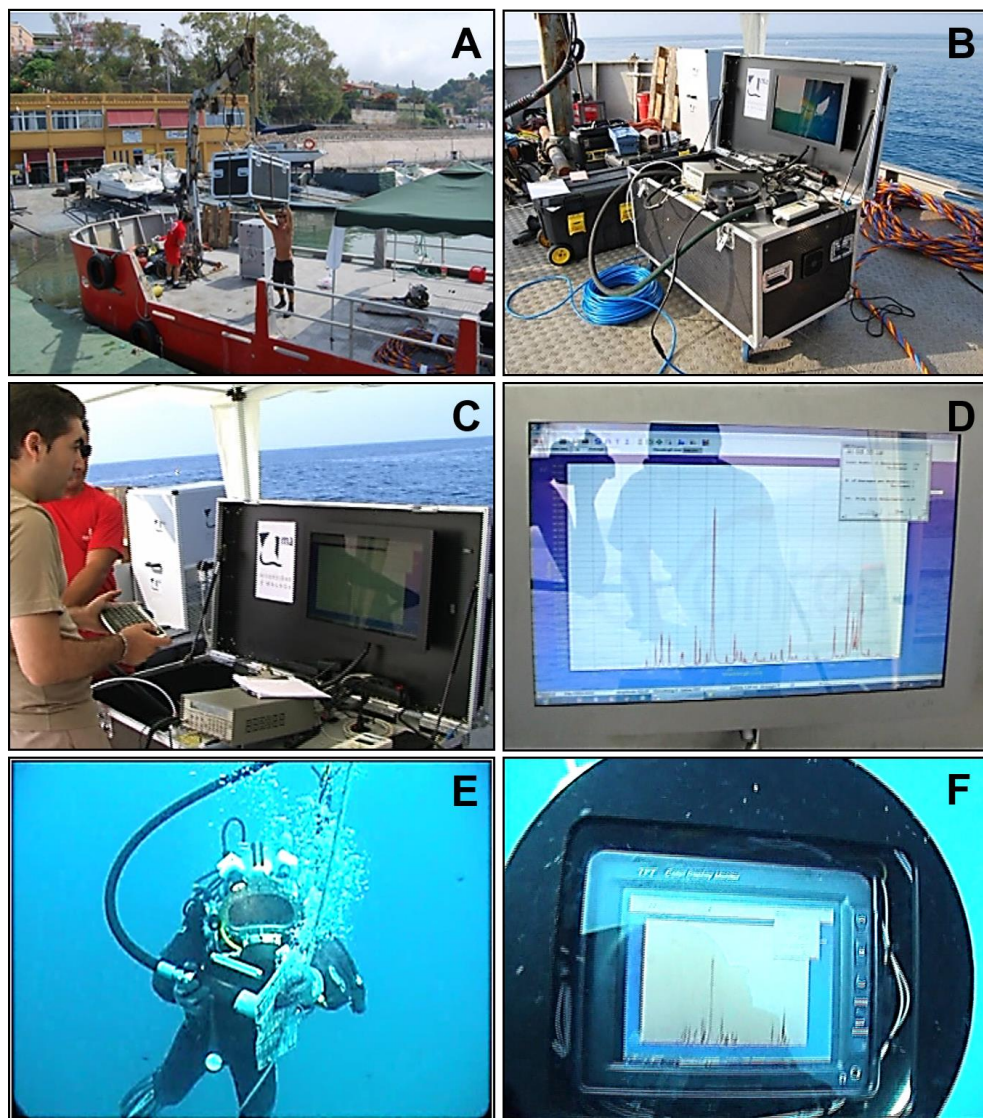


Figura 16. Fotografías tomadas durante las pruebas realizadas en el Mar Mediterráneo. A) Carga del equipo en el barco, B) instrumento LIBS remoto desplegado en cubierta, en C), D), E) y F) se muestra lo que ocurre simultáneamente tanto en la cubierta del barco (C y D) como a 30 m de profundidad (E y F). El operador controla el instrumento desde cubierta mientras el buzo maneja la sonda de análisis. Ambos disponen de la misma información en sus monitores.



El primer objetivo de esta campaña de medida era demostrar la capacidad del equipo *LIBS* remoto para analizar e identificar materiales sumergidos en un entorno real. A 30 m de profundidad la presión externa era de 4 bares. A fin de garantizar una  $\Delta P > 1$  bar, la presión del gas de protección se fijó en 5 bar, que es la máxima presión soportada por el instrumento. Para asegurar la reproducibilidad de los resultados, los datos se obtuvieron promediando los espectros obtenidos en 5 posiciones distintas de cada muestra. Cada una de estas posiciones era interrogada con 100 pulsos láser. Los espectros se obtuvieron desde el primer pulso. A pesar de las pobres condiciones de visibilidad (menos de 1.5 m a 30 m de profundidad), se obtuvieron espectros de buena calidad para las muestras analizadas.

Además, con el propósito de evaluar la validez del instrumento para el análisis *LIBS* semi-cuantitativo, se analizaron tres muestras de bronce con diferente composición química. En la Figura 17 se muestran los espectros adquiridos a 30 m de profundidad para estas muestras, etiquetándose las principales líneas de emisión: Cu, Pb y Zn. La Figura 17A corresponde al espectro de un bronce con alto contenido en Zn, evidenciando la facilidad con la que es posible diferenciarlo del resto, donde la cantidad de este metal es despreciable. En el caso de la muestra de bronce procedente de un yacimiento arqueológico real, cuyo espectro aparece en la Figura 17B, se encontraron bajas concentraciones de Zn y Pb en comparación con las otras muestras analizadas. Por otro lado, la emisión de Pb a 405.89 nm aparece mucho más intensa en el espectro de la Figura 17C, permitiendo su catalogación como bronce plomado. Esta aplicación es de gran interés, ya que ofrece a los arqueólogos la posibilidad de discriminar entre distintos materiales sin necesidad de extraerlos de su yacimiento en el fondo del mar. Recordemos que esta debe ser la prioridad según la UNESCO. El otro objetivo de esta campaña de medida era evaluar la respuesta del instrumento a distintas profundidades de análisis. Con el fin de minimizar el tiempo necesario para la descompresión de los dos buzos encargados de realizar el análisis, se optó por comenzar los análisis a 30 m, para posteriormente evaluar la señal obtenida a distintas profundidades a medida que los buzos ascendían progresivamente. Para este experimento se escogió la muestra de bronce plomado que había sido analizada

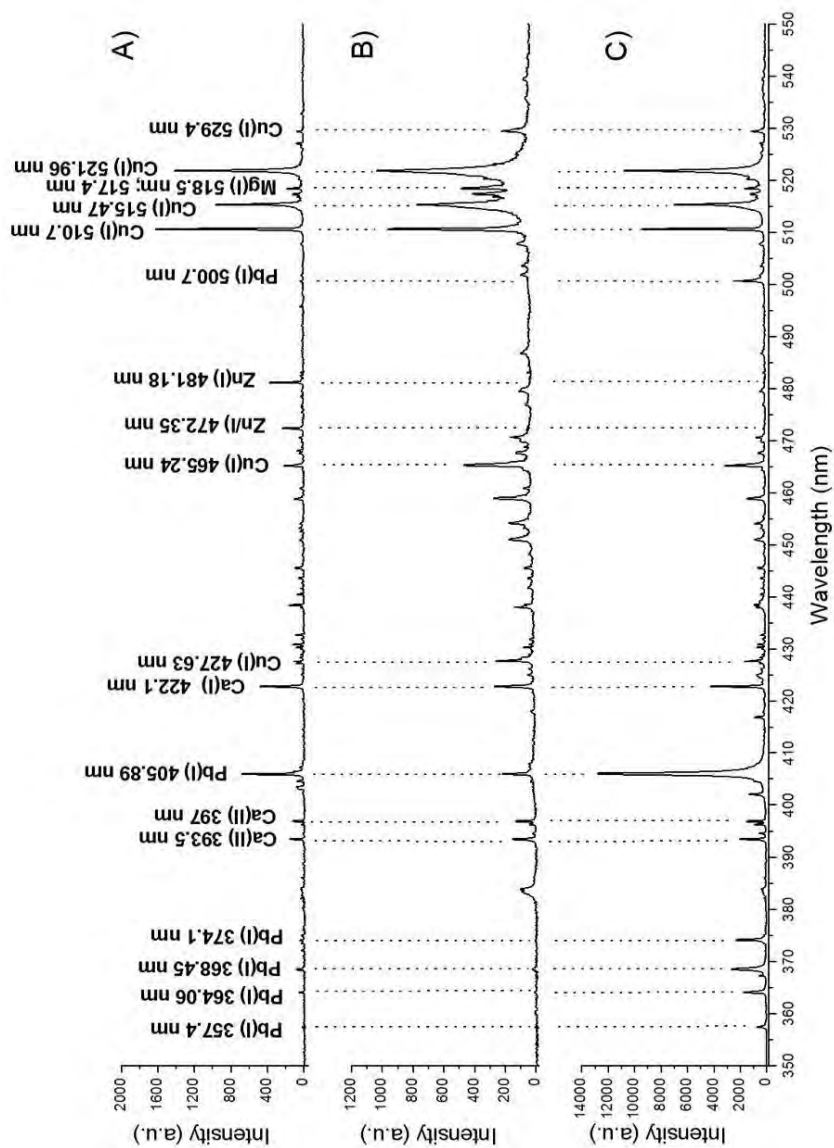


Figura 17. Espectros LIBS de aleaciones de bronce adquiridos a 30 m de profundidad: A) bronce con alto contenido en Zn, B) bronce de procedencia arqueológica y C) bronce plomado.

previamente a 30 m de profundidad (Figura 17C). Dicha muestra fue analizada a distintas profundidades: 3, 7, 15, 25 y 30 m. En la Figura 18 se muestra cómo influye la profundidad de inmersión sobre la intensidad LIBS de las líneas Pb (I) 405.89 nm y Cu (I) 521.96 nm. Así mismo, se muestra también la intensidad del *background* a 414.96 nm con propósito comparativo. Se puede observar que la señal de Pb disminuye a medida que aumenta la profundidad, mientras que la señal de Cu permanece casi constante. Esta diferencia de comportamiento puede atribuirse a efectos de matriz, es decir, a una ablación preferencial (o fraccionamiento) de algunos elementos frente a otros. De hecho, estos efectos son más acusados aquí debido al ancho de pulso y longitud de onda del láser utilizado (7 ns y 1064 nm respectivamente). A escala de nanosegundos, se favorece la interacción entre el pulso láser y los estados de transición de los elementos presentes en la pluma. El distinto comportamiento observado en la señal *LIBS* puede atribuirse a las diferentes tasas de volatilización y/o atomización en la pluma que presentan el Pb (calor latente de vaporización=862 J/g;  $T_{\text{ebullición}}=1740\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y el Cu (calor latente de

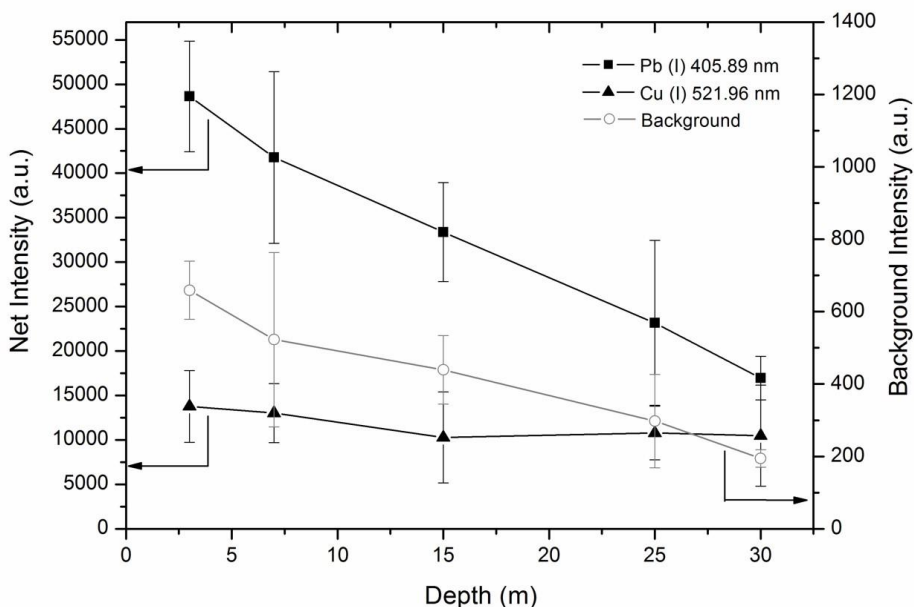


Figura 18. Influencia de la profundidad de inmersión en la señal LIBS.

vaporización=4790 J/g;  $T_{\text{ebullición}}=2595\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Este efecto, que aparece bien documentado en la bibliografía para las aleaciones basadas en cobre,<sup>26, 27</sup> está relacionado con los procesos de *plasma shielding* (apantallamiento debido al plasma). En el presente experimento, este parámetro se encuentra asociado a  $\Delta P$ . El comportamiento de la señal de Pb en función de la profundidad de inmersión debe atribuirse a los distintos valores de  $\Delta P$ , ya que este es el único parámetro que se ve alterado durante el experimento. La presión de entrada a la sonda se fijó en 5 bar, mientras que  $\Delta P$  disminuye desde 4 hasta 1 bar a medida que la profundidad aumenta. Cuando  $\Delta P$  presenta los valores más altos (3 m de profundidad,  $\Delta P=4$  bar), el plasma se encuentra más confinado sobre la superficie de la muestra. De este modo, el número de especies localizadas en el plasma por unidad de volumen es mayor, ocasionando un mayor efecto de apantallamiento. Debido a ello, la cola del pulso invierte gran parte de su energía en calentar la pluma por lo que, consecuentemente, la cantidad de radiación láser que alcanza la superficie de la muestra es menor. Por tanto, cuando la cola del pulso alcanza la superficie del material, sólo evaporará las especies con menor calor latente de vaporización, es decir, el Pb. Como resultado, la pluma se va enriqueciendo en Pb, aumentando el número de especies emisoras de este metal. Esta es la razón por la que se produce un aumento tanto de la intensidad de Pb en el espectro LIBS del material como del *background* del mismo en comparación con  $\Delta P=1$  bar (30 m de profundidad). Cuando el diferencial de presiones es menor, el plasma se encuentra menos confinado y se reduce el efecto de apantallamiento, permitiendo que la ablación del material sea más estequiométrica.

La presencia de este efecto de *plasma shielding* se confirmó gracias al estudio de la densidad electrónica del plasma ( $N_e$ ). Este parámetro se determinó midiendo el ensanchamiento debido al *efecto Stark* en la línea Pb (I) a 357.37 nm, según el protocolo<sup>5</sup> (Capítulo 3 de la Referencia 5) descrito por Tognoni y coautores. Dicho protocolo puede resumirse en la siguiente ecuación, mediante la cual se calcula  $N_e$ :

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = 2w \left( \frac{N_e}{10^{16}} \right) \quad (1)$$

La contribución al ensanchamiento de la línea debida al *efecto Stark*, expresada como FWHM (*full width at half maximum* o anchura medida a la mitad del máximo) en nanómetros, puede obtenerse de forma semi-empírica mediante la ecuación:

$$\Delta\lambda_{line} = \Delta\lambda_{Stark} + \Delta\lambda_{instrumental} \quad (2)$$

En esta ecuación,  $\Delta\lambda_{line}$  se puede medir directamente en el espectro y  $\Delta\lambda_{instrumental}$  es un valor fijo igual a 0.14 nm inherente al espectrómetro empleado. Otras fuentes de ensanchamiento del pico (por ejemplo el debido al *efecto Doppler*) se pueden considerar despreciables. El valor de  $w$ , que es el *factor de impacto electrónico*, depende de la temperatura del plasma y puede encontrarse tabulado en la literatura. En este experimento se estimó, usando un *plot de Boltzmann*, que la temperatura del plasma era de 9000 K. Asumiendo condiciones de equilibrio termodinámico local, esta temperatura es la misma para todas las especies presentes en la pluma. Por ello, se prefirió aplicar este método a las líneas de cobre, ya que la precisión de la pendiente obtenida en el *plot de Boltzmann* era mejor que aplicándolo a las líneas de plomo. Sustituyendo el valor de  $w$  correspondiente a la temperatura estimada para el plasma,  $N_e$  puede calcularse empleando la ecuación (1). Los valores obtenidos para la densidad electrónica del plasma fueron de  $2.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a  $\Delta P = 4 \text{ bar}$  y  $1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a  $\Delta P = 1 \text{ bar}$ . El error estadístico correspondiente fue del 6 %. Estos valores están en consonancia con los esperados bajo estas condiciones. Como se esperaba, se observa una elevada densidad de especies en el plasma cuando éste se encuentra más confinado (3 m de profundidad). Este hecho soporta la hipótesis de partida, es decir, que el *plasma shielding* es mayor a mayores valores de  $\Delta P$ . Bajo estas condiciones, la señal de Pb es más intensa debido al aumento de su concentración en la pluma. Por tanto, los resultados que se obtuvieron en un entorno real a profundidad variable (Figura 17) son consistentes con los que se habían obtenido previamente en el laboratorio (Figura 12) donde el control de  $\Delta P$  se llevaba a cabo variando la presión de gas entrante en la sonda mientras se mantenía constante la presión en el exterior.

## 4. Conclusiones

Por primera vez, se ha demostrado la capacidad de la técnica *LIBS* para el reconocimiento e identificación *in-situ* de materiales sumergidos a una profundidad de 30 m. Esto ha sido posible gracias al empleo de un instrumento *LIBS* remoto que permitía el guiado de la radiación láser a través de un cable de fibra óptica de 45 m de longitud. Para realizar todos los estudios de laboratorio que fueron necesarios para optimizar tanto los parámetros experimentales como las condiciones de operación, se utilizó un set de objetos arqueológicos compuesto por materiales tanto orgánicos como inorgánicos procedentes del fondo marino. Así, pudo determinarse que la señal *LIBS* no se ve afectada por el ángulo de incidencia entre la radiación láser incidente y la superficie de la muestra en un rango entre 0-40°. Por otro lado, es necesario el uso de un gas de purga. Se evaluaron varios gases como O<sub>2</sub>, aire, N<sub>2</sub>, Ar y He, tanto para evitar la entrada de agua en el interior del instrumento ( $\Delta P$  deber ser superior a 1 bar), como para desalojar el agua de la posición de análisis. El flujo de gas crea una interfase sólido-gas que mejora la eficiencia de ablación. Las RSD obtenidas para las intensidades de los espectros adquiridos bajo agua fueron mejores de un 10% en todos los casos.

Finalmente, se diseñó una campaña de medida para desplegar el instrumento *LIBS* remoto a fin de evaluar el efecto de la profundidad de inmersión sobre la señal *LIBS* en un entorno real. Los resultados obtenidos durante estos ensayos confirmaron la validez del instrumento para la identificación de materiales sumergidos situados a decenas de metros de profundidad (hasta 30 m) en el Mar Mediterráneo. Desde un punto de vista arqueológico, esta información es de gran interés para la determinación del origen geográfico del objeto, pudiendo ayudar a situarlo en su contexto histórico sin necesidad de alterar el yacimiento. Por tanto, esta novedosa aplicación abre un nuevo horizonte para *LIBS*.

## 5. Referencias

1. UNESCO, *Convention on the protection of the underwater cultural heritage*, Paris, 2001.
2. S.N. White, R.M. Dunk, E.T. Peltzer, J.J. Freeman, and P.G. Brewer, *In situ Raman analyses of deep-sea hydrothermal and cold seep systems (Gorda Ridge and Hydrate Ridge)*, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 7 (2006) Q05023.
3. R. Fantoni, R. Barbini, F. Colao, D. Ferrante, L. Fiorani, A. Palucci, *Integration of two lidar fluorosensor payloads in submarine ROV and flying UAV platforms*, *EARSel eProc.* 3 (2004) 43-53.
4. L.J. Radziemski, D.A. Cremers, *Laser-induced plasma and applications*, Marcel Dekker, New York, 1989.
5. A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
6. J.M. Vadillo, J.J. Laserna, *Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool*, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 147-161.
7. A. Giakoumaki, K. Melessanaki, D. Anglos, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-applications and prospects*, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 749-760.
8. F.J. Fortes, M. Cortés, M.D. Simón, L.M. Cabalín and J.J. Laserna, *Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry*, *Anal. Chim. Acta* 554 (2005) 136-143.
9. F.J. Fortes, J. Cuñat, L.M. Cabalín, J.J. Laserna, *In situ analytical assessment and chemical imaging of historical buildings using a man-portable laser system*, *Appl. Spectrosc.* 61 (2007) 558-564.
10. J. Cuñat, F.J. Fortes, L.M. Cabalín, F. Carrasco, M.D. Simón, J.J. Laserna, *Man-Portable laser-induced breakdown spectroscopy system for in situ characterization of karstic formations*, *Appl. Spectrosc.* 62 (2008) 1250-1255.
11. D.A. Cremers, L.J. Radziemski, T.R. Loree, *Spectrochemical analysis of liquids*

- using the laser spark*, Appl. Spectrosc. 38 (1984) 721-726.
12. B. Charfi, M.A. Harith, *Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 1141-1153.
  13. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Colao, R. Fantoni, *Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach*, Spectrochim. Acta Part B 59 (2004) 1431-1438.
  14. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, *Double-pulse LIBS in water bulk and on submerged bronze samples*, Appl. Surf. Sci. 247 (2005) 157-162.
  15. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, M. Capitelli, *From single pulse to double pulse ns-laser induced breakdown spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples*, Spectrochim. Acta Part B 62 (2007) 721-738.
  16. V. Lazic, S. Jovicevic, R. Fantoni, F. Colao, *Efficient plasma and bubble generation underwater by an optimized laser excitation and its application for liquid analysis by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 62 (2007) 1433-1442.
  17. V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzichino, *Recognition of archaeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 1014-1024.
  18. V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzichino, S. Jovićević, *Underwater sediment analyses by laser induced breakdown spectroscopy and calibration procedure for fluctuating plasma parameters*, Spectrochim. Acta Part B 62 (2007) 30-39.
  19. B.J. Marquardt, S.R. Goode, S. M. Angel, *In situ determination of lead in paint by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic probe*, Anal. Chem. 68 (1996) 977-981.
  20. R.E. Neuhauser, U. Panne, R. Niessner, *Utilization of fiber optics for remote sensing by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS)*, Appl. Spectrosc. 54 (2000) 923-927.
  21. A.I. Whitehouse, J. Young, I.M. Botheroyd, S. Lawson, C.P. Evans, J. Wright,



- Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 821-830.
22. S. Palanco, J.J. Laserna, *Full automation of a laser-induced breakdown spectrometer for quality assessment in the steel industry with sample handling, surface preparation and quantitative analysis capabilities*, J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 1321-1327.
  23. F.J. Fortes, J.J. Laserna, *The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon*, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 975-990.
  24. D.C.S. Beddows, O. Samek, M. Liska, H.H. Telle, *Single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of samples submerged in water using a single-fiber delivery system*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 1461-1471.
  25. L. Radziemski, D. Cremers, *A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012*, Spectrochim. Acta Part B 87 (2013) 3-10.
  26. O.V. Borisov, X.L. Mao, R.E. Russo, *Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B 55 (2000) 1693-1704.
  27. V. Margetic, A. Pakulev, A. Stockhaus, M. Bolshov, K. Niemax, R. Hergenroder, *A comparison of nanosecond and femtosecond laser induced plasma spectroscopy of brass samples*, Spectrochim. Acta Part B 55 (2000) 1771-1785.



# Capítulo 3

## EXCITACIÓN MULTI-PULSO EN LA ESPECTROSCOPIA DE PLASMAS INDUCIDOS POR LÁSER

### 1. Introducción

La versatilidad de *LIBS* está fuera de toda duda y su uso ha experimentado un espectacular crecimiento en la última década gracias sobre todo a su capacidad para integrarse en equipos portátiles. La técnica ha sido empleada en todos los escenarios imaginables, desde las profundidades del océano<sup>1</sup> hasta la superficie marciana,<sup>2</sup> pasando por aplicaciones relacionadas con temáticas tan dispares como la arqueología,<sup>3</sup> el medioambiente<sup>4</sup> o las fuerzas de seguridad.<sup>5</sup> Sin embargo, el empleo de *SP-LIBS* aún adolece de una relativamente baja sensibilidad comparada con otros métodos analíticos, lo que frena un uso más asiduo de la técnica.<sup>6</sup> A esto hay que añadir que, como se explicó en el *Capítulo 2*, en *SP-LIBS* la energía máxima a la salida de una fibra óptica (de 45 m de longitud y 550  $\mu\text{m}$  de diámetro) no puede superar los 15 mJ debido al umbral de daño de la misma. Bajo estas condiciones, el empleo de *SP-LIBS* a través de fibra óptica queda muy restringido, puesto que se complica mucho el análisis de muestras que requieran la aplicación de altos valores de irradiancia sobre la superficie de las mismas. Por tanto, para superar esta restricción, era necesario hallar la manera de aumentar la energía disponible a la salida de la fibra sin romperla. La solución, como se explica en capítulos posteriores, pasa por sustituir el pulso simple

convencional por un esquema de excitación mediante multi-pulsos (*MP-LIBS*). De este modo fue posible disponer de hasta 80 mJ / pulso a la salida de la sonda.

Sin embargo, antes de hablar del guiado de multi-pulsos a través de un cable de fibra óptica, es necesario comprender bien en qué consiste este modo de operación. En el presente capítulo se ahondará en los fundamentos de la excitación mediante multi-pulsos así como en las mejoras que conlleva su empleo respecto al pulso simple.

En *MP-LIBS*, cada pulso láser está compuesto realmente por un tren de pulsos (donde el primero de ellos es de mucha mayor intensidad que el resto) separados entre sí por unos pocos microsegundos. El tiempo total del evento láser es del orden de 100  $\mu$ s. A pesar de que el control sobre el retraso entre pulsos y sobre la energía es limitado, esta configuración tiene la ventaja de proporcionar varios pulsos simultáneamente usando una única fuente láser. En consecuencia, se trabaja necesariamente en modo colineal, evitando todos aquellos problemas relacionados con el alineamiento y la sincronización que derivan del uso simultáneo de varias fuentes láser. Otras ventajas no menos importantes son la disminución de costes que supone y la reducción de las dimensiones del sistema experimental. Por último, la ventaja más importante respecto a *SP-LIBS* es que el uso de *MP-LIBS* lleva asociado un incremento tanto de la masa ablacionada como de la intensidad de la señal observada.

Aunque su estudio se remonta casi dos décadas atrás, ha sido en los últimos años cuando la excitación mediante multi-pulsos ha despertado el interés de muchos autores como otra alternativa para mejorar la sensibilidad de la técnica. En 1969, en un trabajo pionero, Piepmeier y Malmstadt<sup>7</sup> demostraron que usar un pulso láser formado por multi-pulsos era una buena manera de excitar las especies presentes en la pluma del plasma. Dos años después, estos resultados fueron confirmados por Scott y Strasheim.<sup>8</sup> Pero tuvieron que pasar 20 años para que otras publicaciones en este campo volvieran a resaltar las ventajas de *MP-LIBS*.<sup>9-11</sup> En los últimos años, el número de artículos publicados sobre este tema ha aumentado considerablemente.<sup>12-21</sup> En particular, los investigadores han dirigido sus esfuerzos a mejorar la sensibilidad de *LIBS*. Lazic y cols.<sup>13</sup> determinaron Cr, Mg y Mn en un medio líquido empleando *MP-LIBS*. En este caso, el primero de los pulsos se usó para generar una burbuja de gas, lo

que restringía la elongación del plasma en su interior. Consecuentemente, el acoplamiento de los sucesivos pulsos pertenecientes al mismo disparo se producía justamente en el punto focal, aumentando su efectividad. El efecto del entorno circundante sobre los procesos de ablación también se ha reportado en la bibliografía. Para ello, los autores han llevado a cabo sus estudios utilizando distintos gases,<sup>14</sup> observándose, a medida que aumenta la densidad del gas, un incremento de las tasas de ablación y de la señal observada. Bajo estas condiciones, la expansión del plasma se encuentra más restringida, lo que da lugar a un aumento de la densidad y temperatura del plasma.

Hasta ahora existían dos teorías bien diferenciadas para explicar los efectos de mejora observados al usar *MP-LIBS*. Por una parte se atribuían a fenómenos relacionados con la interacción láser-plasma y, por otra, a la interacción láser-muestra. Uno de los trabajos que defendían esta última teoría era el publicado por Hartmann y cols.<sup>16</sup> En este trabajo investigaron la dinámica de la expansión del plasma concluyendo que la interacción láser-muestra era el proceso dominante implicado en las altas tasas de ablación que se obtienen normalmente empleando multi-pulsos. Estos autores señalaban que los primeros pulsos de la serie precalentaban la superficie de la muestra, aumentando la eyección de masa fundida y favoreciendo la vaporización de la superficie de la muestra. Igualmente indicaban que los plasmas generados por un tren de multi-pulsos mostraban un mayor tamaño y unos tiempos de vida media superiores a los obtenidos mediante un pulso simple. Por otro lado, Galbács y cols.<sup>17</sup> reportaron que, aunque el incremento en la masa ablacionada, debido al precalentamiento de la superficie de la muestra, parecía ser un factor importante, la interacción láser-plasma también debía ser tenida en cuenta. Sus estudios concluyeron que el medio enrarecido creado por el plasma en sus primeros instantes de vida, producto de la llegada del primer pulso, reduce el efecto de apantallamiento del láser (o *laser-shielding*) que sufrirán los siguientes pulsos, permitiendo una expansión mayor y más rápida del plasma en comparación con *SP-LIBS*.<sup>22-24</sup> Por otro lado, Balzer<sup>20</sup> y Cabalín,<sup>21</sup> junto a sus respectivos colaboradores, demostraron el potencial de la excitación mediante multi-pulsos para estudiar la

estratigrafía de los aceros galvanizados. En ambos casos, los resultados fueron comparables a los conseguidos mediante *SP-LIBS* y *DP-LIBS*, obteniéndose incluso una mayor eficiencia de ablación con un único disparo o *burst*. Evidentemente, las características del perfil de profundidad obtenido dependerán de los parámetros del *burst*, tales como la energía total del mismo, la separación entre los sucesivos pulsos y la distribución de energía dentro del propio *burst*.

Para determinar a qué tipo de interacción (láser-muestra y/o láser/plasma) son debidas realmente estas mejoras, se han diseñado varios experimentos cuyos resultados serán discutidos en las próximas secciones. En estos estudios se ha prestado especial atención al papel que juega el ancho temporal del pulso láser en estos efectos.<sup>25-27</sup>

## 2. Experimental

### 2.1. Instrumentación

El medio activo del láser utilizado para la generación de multi-pulsos en aire a presión atmosférica es un granate de itrio y aluminio dopado con iones de neodimio (Nd:YAG). Este láser (Quantel Brilliant) se controla mediante *Q-switch* y opera a una longitud de onda de 1064 nm con un ancho temporal del pulso de 8 ns. Su frecuencia de repetición es de 20 Hz y su energía máxima por pulso es de 400 mJ. En la Figura 1 se muestra el sistema experimental al que se hará referencia a lo largo de este capítulo para estudiar la excitación mediante multi-pulsos. El haz láser fue guiado hacia la superficie de la muestra empleando un expansor de haz, o *beam-expander*, a fin de mejorar el enfoque del haz sobre la misma. Para construir el *beam-expander* 5X se utilizó una pareja de lentes con recubrimiento antirreflectante para @1064 nm de focales -25 mm (diámetro=25.5 mm) y +125 mm (diámetro=50.8 mm). Además, se utilizó un atenuador óptico de energía para poder controlar este parámetro sin necesidad de variar el valor del *Q-switch delay* y sin variar el perfil del haz. Dicho

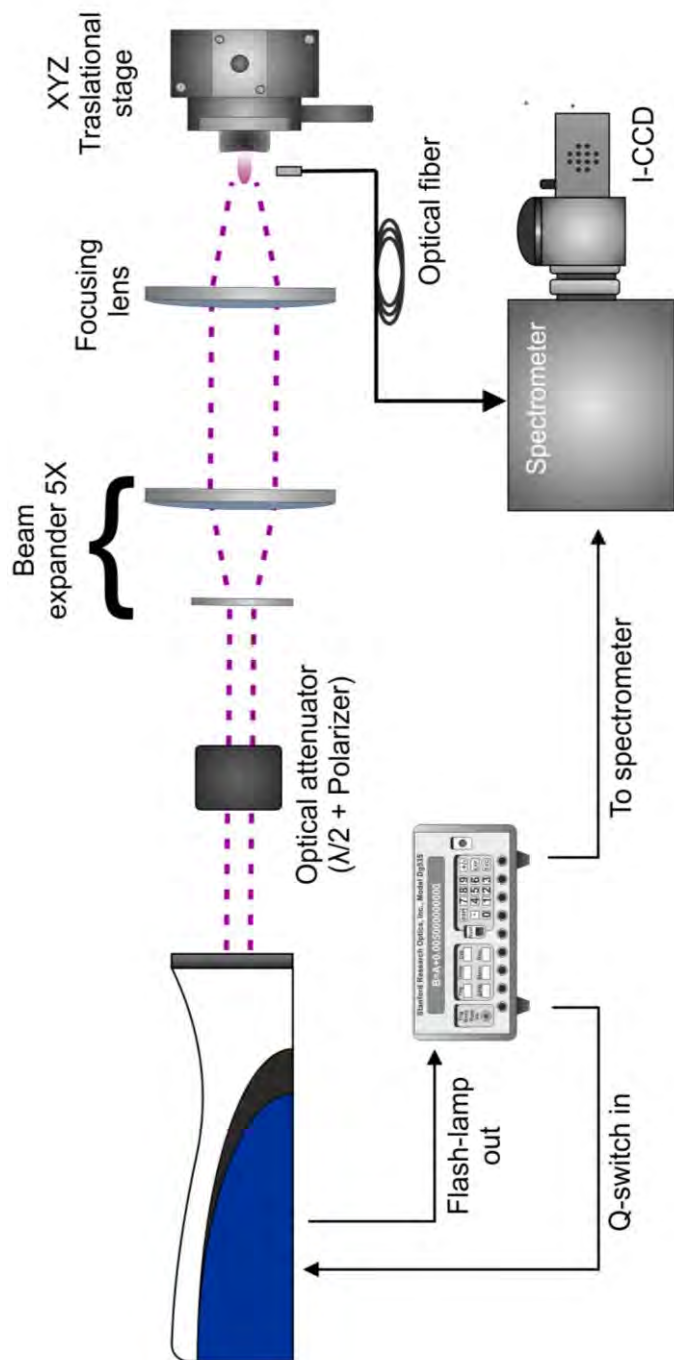


Figura 1. Sistema experimental utilizado para el estudio de MP-LIBS en modo local.

atenuador se componía de un polarizador en ángulo de Brewster, que dejaba pasar únicamente la componente  $p$  polarizada del haz (la componente  $s$  se refleja a  $56^\circ$ ), y de un plato retardante  $\lambda / 2$  rotatorio (diámetro=25.4 mm) que dejaba pasar la componente  $p$  o  $s$  en función del ángulo seleccionado. Es decir, cuanto mayor proporción de componente  $s$  contenga el haz tras atravesar el plato retardante, mayor será la atenuación obtenida puesto que dicha componente será reflejada por el polarizador evitando su paso a través del mismo. Por último, el haz láser fue enfocado sobre la superficie de la muestra empleando una lente de 2 pulgadas con distancia focal de 150 mm. La muestra se situó perpendicularmente a la radiación incidente en el foco del haz láser mediante una etapa traslacional XYZ manual.

La luz del plasma se colectó usando una fibra óptica de cuarzo (longitud 2 m, diámetro 400  $\mu\text{m}$ , 0.22 NA) situada perpendicularmente al haz incidente. La salida de dicha fibra óptica fue acoplada a la rendija de entrada (con apertura de 10  $\mu\text{m}$ ) de un espectrógrafo Czerny-Turner (Action Research Co., SpectraPro 275, F/3.8) dotado de redes de difracción de 300, 600 y 1800 líneas / mm. Una vez resuelta espectralmente, la luz procedente del plasma fue detectada usando un detector iCCD (*intensified Charge-Coupled Device*, Andor iStar DH501-25F-03) de 1024 x 512 píxeles. Con esta configuración se alcanzó una resolución espectral de 0.04 nm / pixel en la región espectral entre 266-314 nm. El retraso de adquisición, el tiempo de integración y la ganancia del plato multi-canal fueron modificados de acuerdo con los requerimientos de cada experimento concreto. Se empleó un generador de pulsos y retrasos (*Stanford Research Systems DG535*) para controlar externamente la apertura de la *pockels cell* a fin de obtener un tren de multi-pulsos durante un pulso de la *flash-lamp*. También se utilizó para sincronizar la apertura del detector iCCD tras cada pulso láser así como para modificar las condiciones temporales de adquisición.

El número de multi-pulsos, la distancia entre ellos y la forma y anchura temporal de los pulsos se monitorizó usando un fotodiodo rápido (*Thorlabs DET10C*) y un osciloscopio (*Tektronix DPO 7104*). La forma, tamaño y profundidad de los cráteres aquí presentados se determinaron con un microscopio metalográfico invertido (*Nikon Eclipse MA100*).



## Material

Se emplearon láminas de silicio (pureza 99.9%, espesor 0.4 mm; *Alfa Aesar*) para la optimización de los parámetros implicados en la excitación mediante multi-pulsos y para la comparación de los resultados obtenidos con aquellos resultantes del uso de una configuración de pulso simple convencional.

## 2.2. Generación y caracterización de multi-pulsos

Para obtener un tren de multi-pulsos (también conocido como *multi-spikes*) es necesario adelantar el momento de apertura de la *pockels cell* respecto al punto óptimo de máxima energía del láser mediante la sincronización externa del mismo con un generador de pulsos y retrasos. Es decir, nos situaríamos en el tramo creciente de la curva de energía del láser tal y como se muestra en la Figura 2. Esto lleva asociada la emisión de sucesivos multi-pulsos de menor intensidad tras el pulso principal.

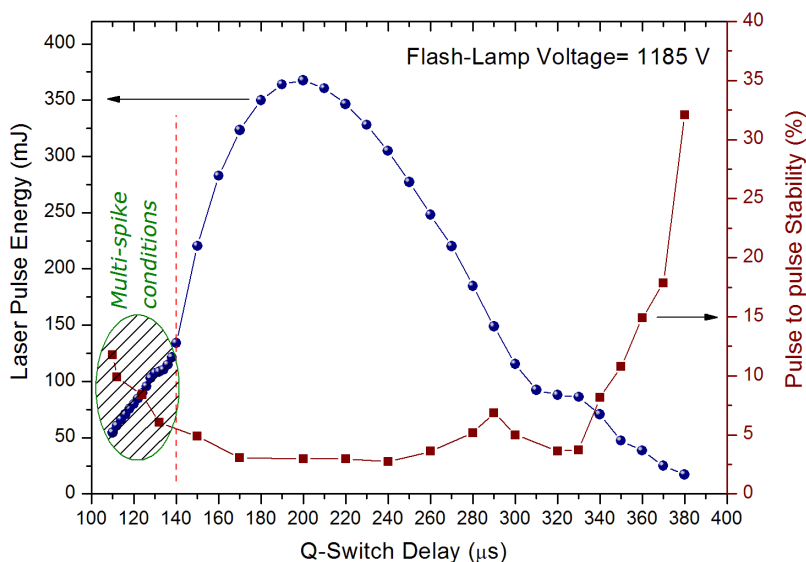


Figura 2. En azul se muestra la curva de energía del láser. En rojo aparece la estabilidad pulso a pulso expresada como desviación estándar relativa de sus energías.

Esta figura también muestra cómo aumentan las fluctuaciones pulso a pulso lejos del retraso óptimo, lo que supone una cierta inestabilidad cuando se trabaja en régimen de multi-pulsos. Sin embargo, esto no supone una desventaja en la práctica, ya que estas pequeñas fluctuaciones se minimizan en gran medida usando el mismo tratamiento estadístico de los datos que se usaría trabajando en *SP-LIBS*.

En la Figura 3 se muestra el diagrama de tiempos implicado en la generación de un tren de multi-pulsos. El punto óptimo de máxima energía del láser en pulso simple se

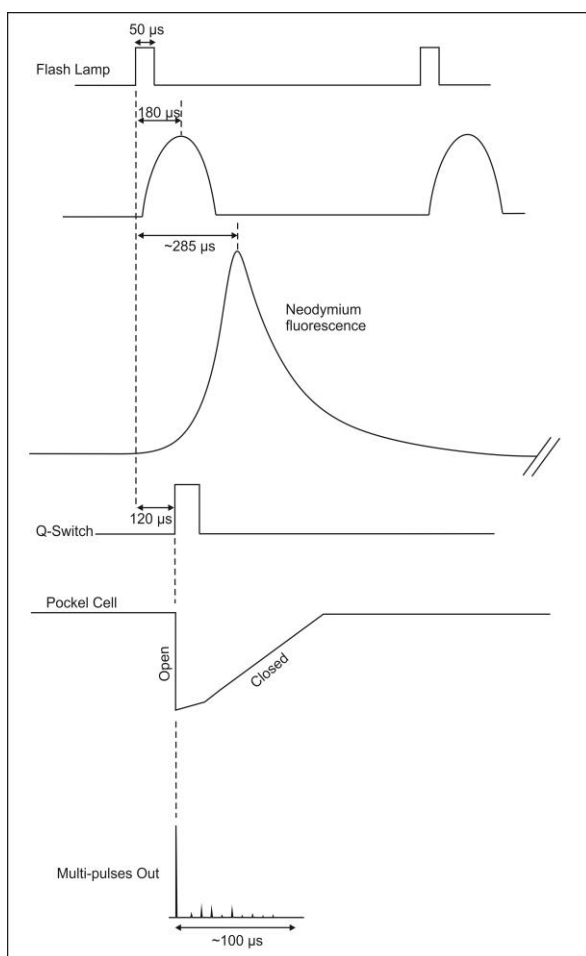


Figura 3. Diagrama temporal esquemático de la generación de multi-pulsos.

obtiene fijando el *Q-switch* entre 180-200  $\mu\text{s}$ . Esto se debe a que, de este modo, se aprovecha todo el periodo de fluorescencia del medio activo (neodimio). A medida que se adelanta el momento de la apertura respecto al *trigger* de la lámpara se van acentuando algunos fenómenos relacionados con el tiempo, relativamente lento, en el que se produce el cierre electrónico de la *pockels cell* (aprox. 100  $\mu\text{s}$ ) y por su rápida apertura cuando el resonador del láser se encuentra ligeramente por encima del umbral mínimo de emisión láser. Esto permite que se produzcan sucesivas inversiones de población durante el tiempo en el que está actuando la lámpara y antes de que la *pockels cell* se cierre totalmente. Al trabajar durante el crecimiento de la fluorescencia del medio activo, se permite una continua repoblación de los niveles superiores, que da lugar a estas sucesivas inversiones de población durante aproximadamente 70-100  $\mu\text{s}$  después del pulso principal. A la emisión de cada multi-pulso le sigue un nuevo crecimiento de la población del nivel superior, hasta que se alcanza de nuevo el umbral mínimo de emisión láser. El periodo de estas oscilaciones de relajación se estableció en 7.4  $\mu\text{s}$ , que es el espaciado entre la aparición de cada uno de los multi-pulsos. De este modo, es posible obtener un número controlable de multi-pulsos modificando el momento de disparo respecto al máximo de la fluorescencia del medio activo. Este fenómeno solo se produce en un rango de tiempos determinado, en el caso concreto que nos ocupa, cuando el *Q-switch delay* es inferior a 140  $\mu\text{s}$ . Esto se debe a que, por encima de este valor, el láser se vuelve lo suficientemente estable como para cerrar la *pockels cell* rápidamente, evitando así que se sigan emitiendo estos pequeños pulsos tras el pulso principal. Cuanto más se anticipa el momento del disparo respecto a este punto, aumenta el tiempo durante el cual se están generando estos multi-pulsos. Esto da lugar a un aumento en el número final de multi-pulsos que componen el disparo láser. El número de multi-pulsos que se pueden generar en un único evento láser puede variar entre 2 y 11. En la Figura 4 se monitoriza la traza de pulso simple frente a un evento de multi-pulsos mediante un fotodiodo y un osciloscopio. Como se muestra, en pulso simple se obtiene un único pulso láser con una amplitud del 100 %, mientras que en la excitación mediante multi-pulsos la amplitud del pulso principal disminuye a medida que aumenta el número de *spikes*

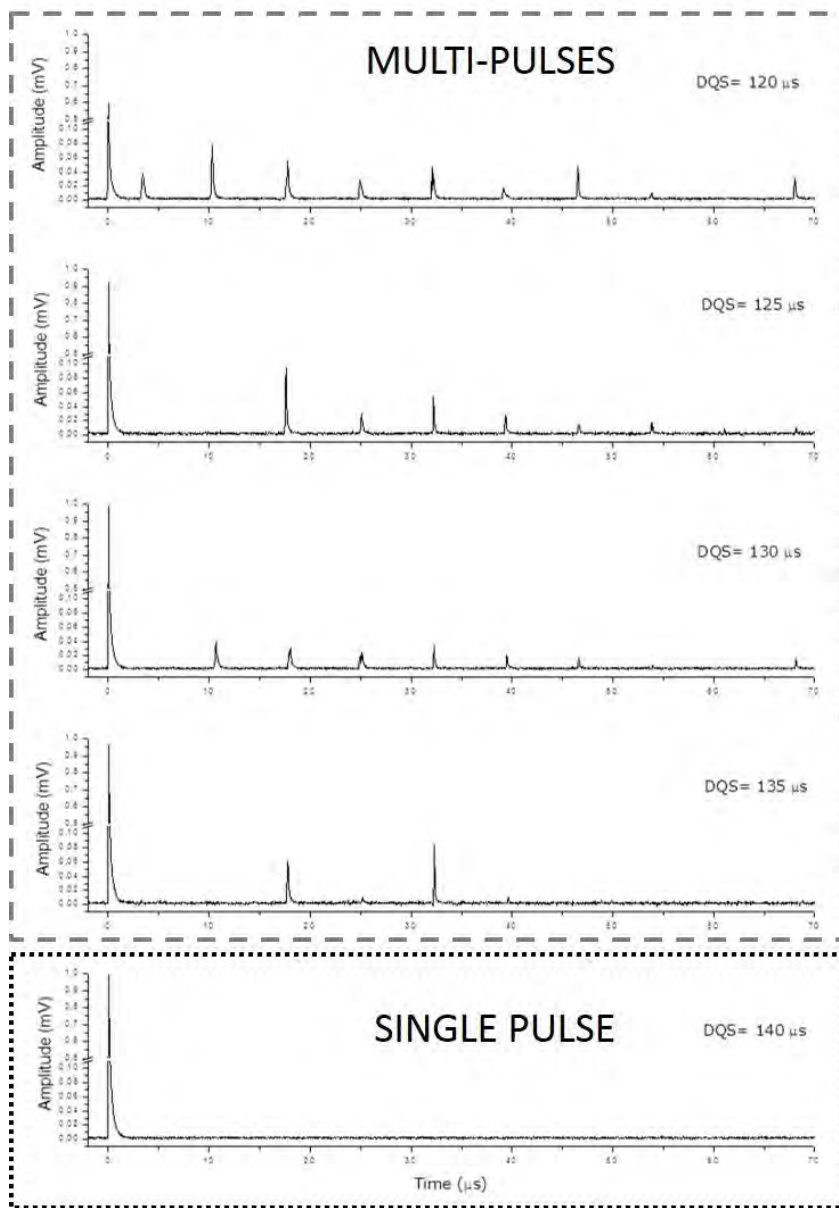


Figura 4. Multi-pulsos obtenidos fijando distintos valores para el Q-switch y monitorizados con un osciloscopio. El número de pulsos que componen cada tren de pulsos depende del retraso escogido al fijar este valor. Cuando Q-switch delay  $> 140 \mu\text{s}$ , nos encontramos en régimen de pulso simple.

en la secuencia. Como se observa, los multi-pulsos aparecen en una ventana temporal de  $70 \mu\text{s}$  con una separación entre ellos de  $7.4 \mu\text{s}$ , que es el periodo de las oscilaciones de relajación mencionadas anteriormente. La energía de cada *spike* individual presenta un 20-30 % de desviación estándar relativa (RSD). Además, el valor de RSD para la ratio entre pulsos (por ejemplo, *spike 2* a *spike 1*, *spike 3* a *spike 2*...) resultó ser del 1-2 %. Por el contrario, cuando el *Q-switch delay* se fija a valores superiores a  $140 \mu\text{s}$ , se obtiene la configuración de pulso simple convencional.

En la Figura 5 se muestra el número de *spikes* en el tren de pulsos en función del valor de *Q-switch* en el rango entre  $110$  y  $135 \mu\text{s}$ . Como se observa, el número de multi-pulsos deja de aumentar cuando el retraso es inferior a  $115 \mu\text{s}$ . Además, en este punto, la energía del pulso principal no es suficiente como para seguir repartiéndola a la largo del tiempo y continuar añadiendo multi-pulsos a la serie. Por otro lado, tal y como se mencionaba anteriormente, un valor de *Q-switch* superior a  $140 \mu\text{s}$  implica una configuración de *SP-LIBS*. Así, es posible controlar el número de pulsos que

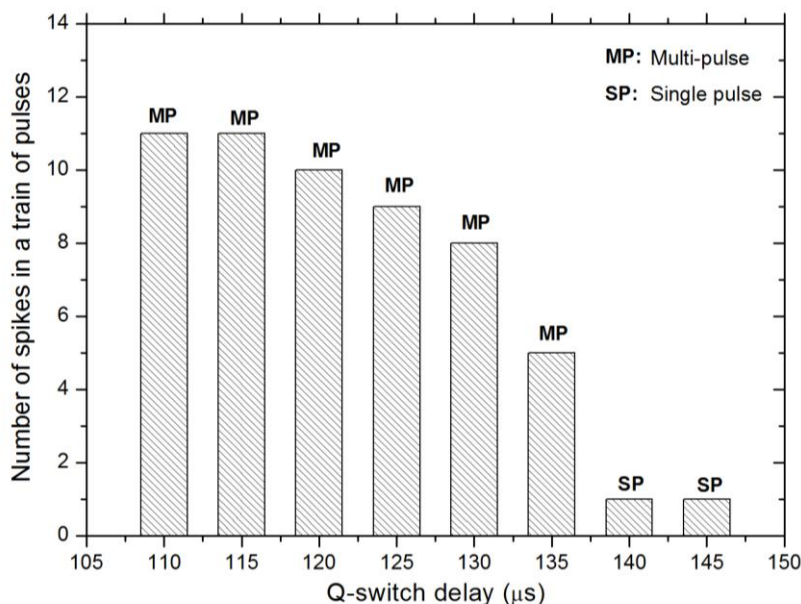


Figura 5. Número de pulsos contenido en un tren de pulsos en función del momento de apertura fijado por el *Q-switch*. El voltaje de la flash-lamp se fijó en 1185 V.

contendrá el tren de pulsos seleccionando el tiempo de retraso adecuado. Igualmente, se ha observado que el ancho temporal del pulso principal se incrementa a medida que aumenta el número de multi-pulsos en la secuencia. Es importante resaltar que tanto el número de *spikes* como el ancho temporal del pulso principal dependen, a su vez, del voltaje fijado para la *flash-lamp*, especialmente cuando el retraso es inferior a  $120\ \mu\text{s}$ . En la Figura 6 se muestra cómo varía el ancho temporal del pulso principal y la energía total del tren de pulsos comparando dos voltajes diferentes de la *flash-lamp*, 1185 V y 1250 V. De este modo, esta figura nos permite escoger, en cada caso, las condiciones experimentales que debemos usar (voltaje de la lámpara y valor del *Q-switch*) para seleccionar la irradiancia deseada. De este modo es posible determinar las mejores condiciones para introducir la mayor energía por pulso posible en una fibra óptica. Como es lógico, la energía por pulso aumenta al subir el voltaje de la lámpara. Cuanto menor es el valor del *Q-switch*, más suaves son las condiciones de trabajo, puesto que la energía por pulso disminuye mientras aumenta el ancho temporal. Se disminuye así el valor de irradiancia a la entrada de la fibra y, consecuentemente, el riesgo de ruptura de la misma. Teniendo en cuenta esta restricción, las condiciones experimentales se fijaron para un *Q-switch* de  $114\ \mu\text{s}$  y un voltaje de 1250 V, es decir, una energía de 108 mJ / pulso con un ancho temporal de 21 ns. La Figura 6 explica por qué no es posible introducir esta energía usando un voltaje de 1185 V. El motivo es que el ancho temporal asociado a un pulso de 108 mJ a 1185 V es aproximadamente la mitad (12 ns), lo que se traduce en unos valores de irradiancia que superan el umbral de daño de la fibra, provocando su rotura. En general, el ancho temporal del pulso aumenta a medida que disminuye el voltaje de la misma. Nótese que, a 1185 V, el ancho de pulso comienza a ser constante en el mismo momento en el que el número de multi-pulsos dejaba de crecer, es decir, aproximadamente a  $117\ \mu\text{s}$  (ver Figura 5). Sin embargo, a un voltaje mayor (1250 V), el ancho temporal continúa creciendo incluso a un *Q-switch* de  $110\ \mu\text{s}$  porque la energía por pulso es mayor. Esto permite que el pulso principal siga disminuyendo su amplitud a cambio de seguir aumentando su ancho temporal. En la Figura 7 se puede ver cómo, efectivamente, la anchura temporal del pulso principal del tren de pulsos

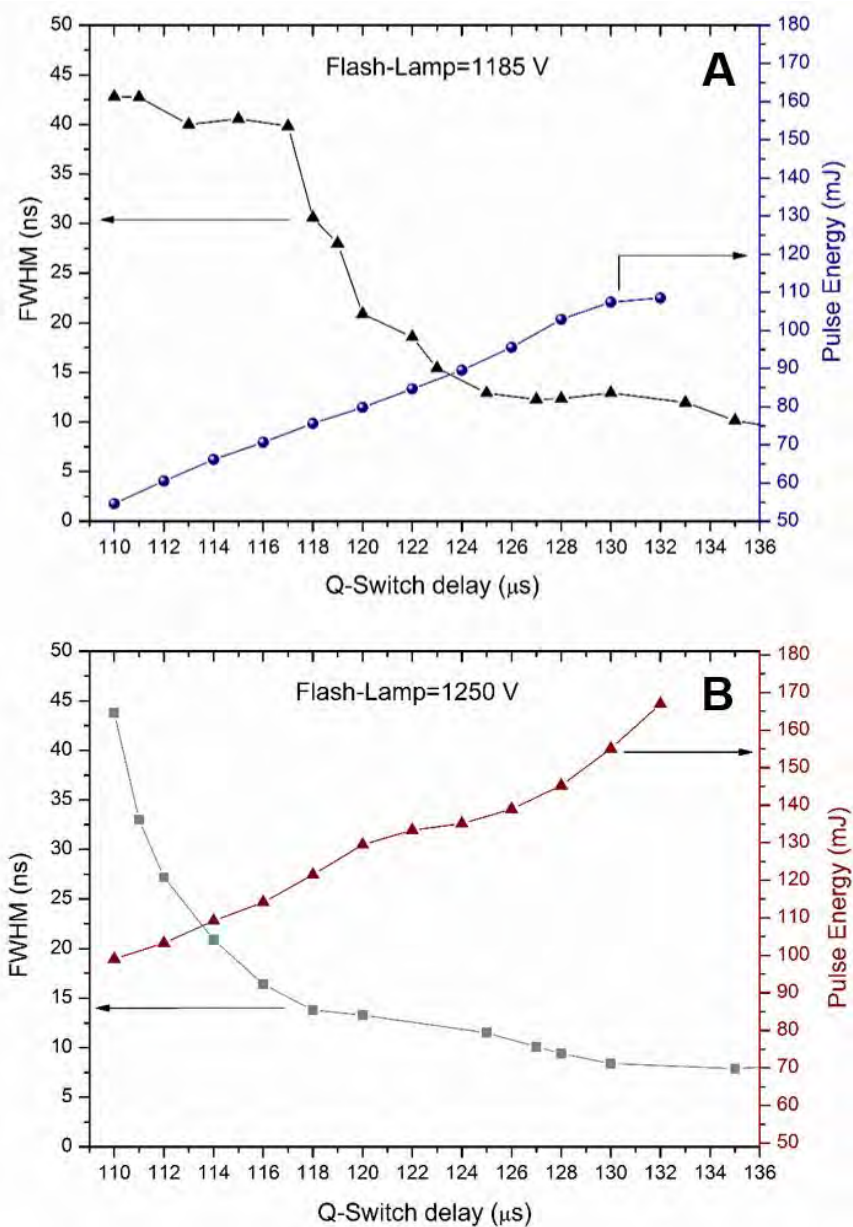
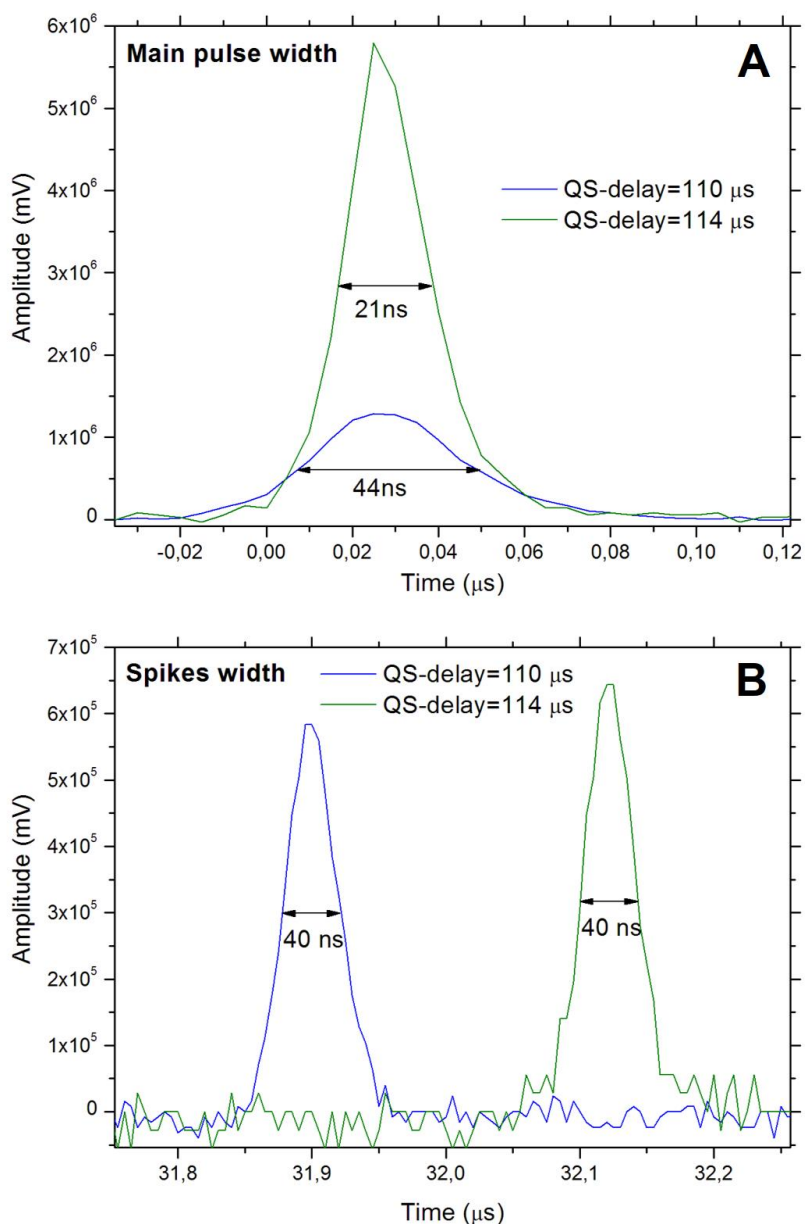


Figura 6. Caracterización del pulso principal en todo el rango de aparición de los multi-pulsos. Se compara el ancho temporal del pulso y la energía total del tren de pulsos a dos voltajes distintos de la flasb-lamp: A) 1185 V y B) 1250 V.



*Figura 7. Influencia del valor del Q-switch en el ancho temporal de un tren de pulsos. Se muestra en A) el pulso principal y en B) el spike que aparece en torno a 32  $\mu\text{s}$ . Se comparan las correspondientes trazas del osciloscopio fijando el Q-switch en 110 y 114  $\mu\text{s}$ . En este último caso se utilizó un atenuador óptico para igualar la energía de ambos a 100 mJ / shot.*



aumenta cuando disminuye el *Q-switch*, aunque la amplitud del mismo disminuye. Sin embargo, en la misma figura podemos observar que el ancho temporal de los sucesivos multi-pulsos no depende del *Q-switch*. Se muestra, a modo de ejemplo, la traza del osciloscopio del *spike* que aparece en torno a  $32\ \mu\text{s}$  comparando dos valores distintos de *Q-switch*: 110 y  $114\ \mu\text{s}$ . Como se puede observar, el ancho temporal de este *spike* es de 40 ns en ambos casos, mientras que el del pulso principal era de 44 ns a  $110\ \mu\text{s}$  y de 21 ns a  $114\ \mu\text{s}$ .

### 3. Resultados y discusión

Para poder explicar los efectos observados en la excitación mediante multi-pulsos, es necesario evaluar el grado de influencia de las interacciones láser-muestra y láser-plasma sobre la señal LIBS. Se realizaron varios estudios temporales a fin de averiguar la contribución relativa de ambas interacciones. De este modo, la Figura 8 muestra la intensidad neta de la línea correspondiente 288.16 nm del silicio, obtenida usando excitación por pulso simple y excitación mediante multi-pulsos, como función del retraso de adquisición de los espectros. Nótese que todo se muestra en escala logarítmica para facilitar la representación de los resultados en una única escala. Se obtuvieron resultados similares al estudiar otras líneas de emisión del silicio, tales como 251.61 y 390.55 nm. En este experimento, se midió la intensidad de la emisión del plasma usando un tiempo de integración fijo de 500 ns. Aumentando poco a poco el retraso de adquisición se puede estudiar su emisión a lo largo del tiempo. La energía total del pulso se fijó en 75 mJ para ambas configuraciones. En el detalle de la Figura 8 se puede observar claramente la diferencia de intensidades entre ambas configuraciones. Como queda reflejado, el uso de multi-pulsos proporciona un aumento de la señal de emisión, además de alargar la vida media de las especies emisoras. Así, mientras la señal casi desaparece tras  $5\ \mu\text{s}$  en *SP-LIBS* como consecuencia de la rápida recombinación y enfriamiento del plasma,

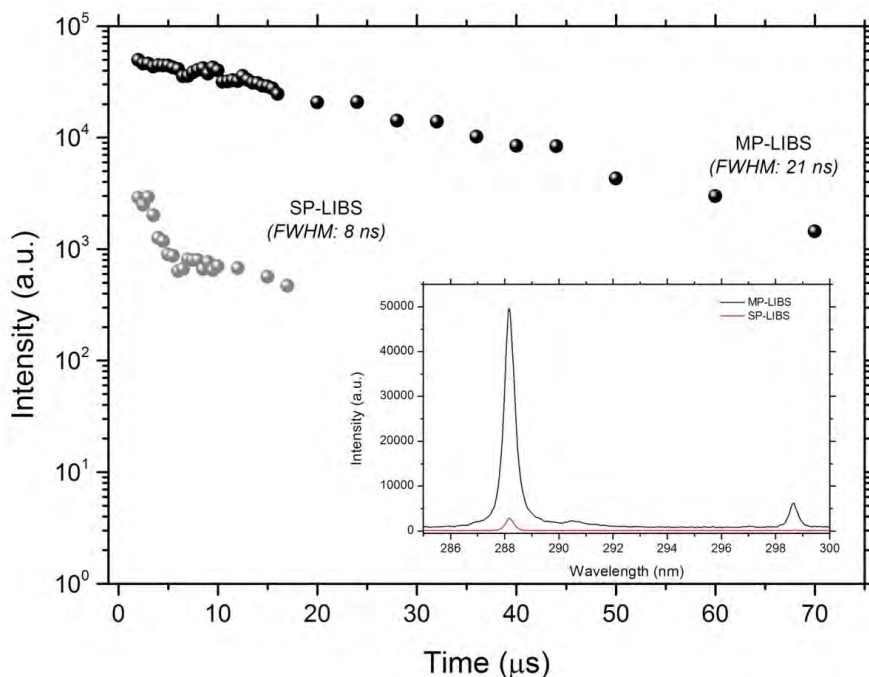


Figura 8. Intensidad neta de Si (I) 288.16 nm para SP-LIBS y MP-LIBS en función del delay de adquisición. Se muestra el eje de intensidad en escala logarítmica. El tiempo de integración se fijó en 500 ns. En el detalle se comparan los espectros LIBS obtenidos al retrasar la adquisición 2  $\mu$ s.

la señal obtenida mediante excitación con multi-pulsos se aprecia aún 70  $\mu$ s después. Durante los 10  $\mu$ s iniciales, la señal recogida se debe exclusivamente al primer pulso en ambos casos, ya que durante ese tiempo aún no se ha producido la llegada de ninguno de los multi-pulsos de menor intensidad cuando se trabaja en MP-LIBS. Sin embargo, aunque la energía del primer pulso en un tren de multi-pulsos es menor que en pulso simple, la intensidad LIBS es considerablemente mayor. En este intervalo, esto debe ser atribuido a una interacción más eficiente del láser con la muestra en el caso de la excitación mediante multi-pulsos, cuyo pulso principal actúa durante más tiempo (mayor ancho temporal) que en una configuración de pulso simple. No obstante, la interacción entre los sucesivos multi-pulsos y el plasma inducido por el primer pulso láser también podría contribuir al mecanismo de re-

excitación. Para verificar esto, se utilizaron dos fotodiodos. Uno para monitorizar la luz del láser y el otro para monitorizar la luz procedente del plasma. Ambas señales se midieron simultáneamente. Este experimento se realizó en las dos configuraciones propuestas, *SP-LIBS* y *MP-LIBS*. Por motivos comparativos, también se ha representado la secuencia de multi-pulsos al *Q-switch* de  $120\ \mu\text{s}$  que se utilizó. La longitud de onda del láser se bloqueó al monitorizar la luz procedente del plasma, usando un filtro adecuado. Estos resultados se muestran en la Figura 9. Como se observa, en *MP-LIBS* aparece un incremento en la intensidad de emisión del plasma asociada a la llegada de cada uno de los *spikes* individuales. Lógicamente, esto no se observa en pulso simple puesto que consta de un único pulso. Al cesar la llegada de los sucesivos multi-pulsos, el decaimiento de la intensidad de emisión es similar al observado en pulso simple. La llegada de un nuevo *spike* se produce antes de que pueda decaer la emisión

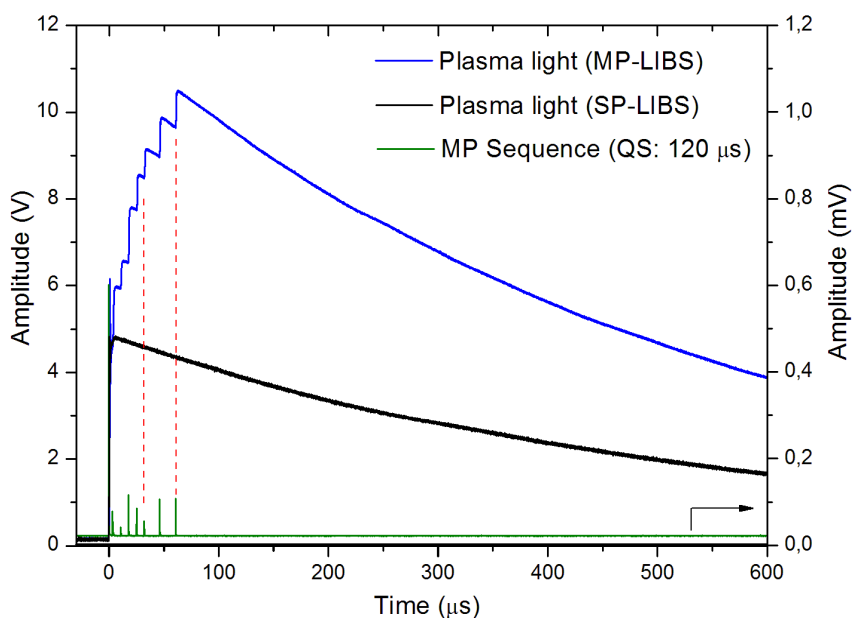


Figura 9. Se muestra en verde y azul respectivamente, la monitorización simultánea del tren de multi-pulsos y de la emisión del plasma asociada a cada uno de ellos durante el mismo evento láser (energía total = 75 mJ). En negro se muestra la emisión de un plasma generado mediante pulso simple con la misma energía total del pulso láser (75 mJ).

provocada por el anterior  $7\ \mu\text{s}$  antes. Esto crea un efecto en escalera ascendente que va retardando el momento en el que la emisión comienza a disminuir, siendo esta la causa del aumento del tiempo de vida media de la emisión del plasma y, por tanto, de que se pueda observar una señal mucho más duradera al utilizar los multi-pulsos respecto al uso de *SP-LIBS*, como se ha mostrado en la Figura 8. Consecuentemente, estos resultados evidencian una contribución de la interacción láser-plasma al mecanismo de amplificación de la señal *LIBS*. Para confirmar estos resultados, se evaluó el efecto acumulativo de cada *spike* individual sobre la señal *LIBS*. La Figura 10 recoge el resultado de este experimento que se realizó igualmente sobre silicio. Mediante una variación sistemática del tiempo de integración, se estudió la influencia de cada *spike* individual sobre la intensidad de la línea espectral estudiada (Si (I) 288.16 nm). En este caso, el parámetro fijado fue el retraso en la adquisición ( $0\ \mu\text{s}$ ),

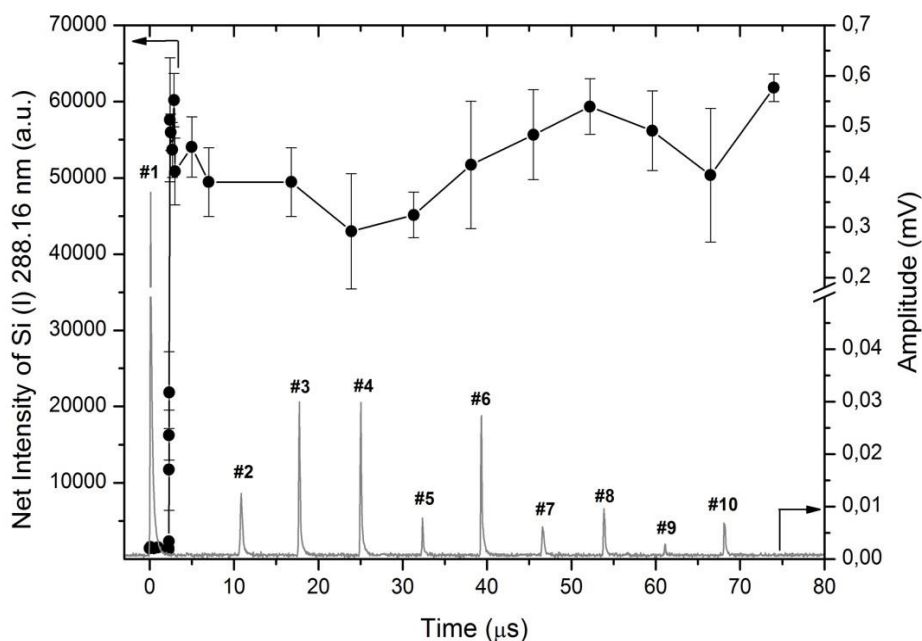


Figura 10. Intensidad neta de la línea Si (I) 288.16 nm en función del tiempo de integración. Se incluye la secuencia de multi-pulsos asociada a un *Q-switch* =  $120\ \mu\text{s}$ .

mientras se iba incrementando el tiempo de integración en pasos de  $7 \mu\text{s}$  hasta alcanzar los  $80 \mu\text{s}$ . Estos pasos fueron menores durante la parte inicial de la curva (entre 0 y  $8 \mu\text{s}$ ) a fin de dibujar claramente el momento en el que se produce el aumento drástico en la intensidad LIBS. Lo que se pretende es averiguar si existe una correlación entre la amplitud promedio de cada *spike* y la intensidad de emisión del silicio. En ese caso, se podría hablar de re-excitación. Cada punto de la gráfica refleja, por tanto, la señal observada justo antes de la llegada de cada *spike* de la secuencia. Para facilitar este seguimiento, el tren de pulsos utilizado también se muestra en la Figura 10. Sin embargo, no se observa una relación directa entre la incidencia de cada uno de los *spikes* y la señal de Si. Aunque la mayor contribución a la señal LIBS se deba, por tanto, a la interacción entre el pulso principal del tren de multi-pulsos con la muestra, los sucesivos *spikes* contribuyen a mantener la emisión durante más tiempo.

La acción consecutiva sobre una misma posición de análisis de varios eventos de ablación separados unos de otros por unos pocos microsegundos, como ocurre en la configuración de multi-pulsos, debe afectar a las propiedades físicas, químicas y ópticas de la superficie de la muestra. Para intentar esclarecer esta correspondencia entre la interacción láser-muestra y el aumento de la señal, se estudió la profundidad de cráter y la intensidad de las líneas espectrales asociadas a los mismos. Este experimento se realizó en ambas configuraciones (*SP-LIBS* y *MP-LIBS*), usando un rango variable de energía por pulso comprendido entre 15 y 75 mJ. Dichos resultados se muestran en la Figura 11. El ancho temporal del pulso medido para el pulso simple fue de 8 ns, mientras que el valor correspondiente al primer pulso del tren de multi-pulsos era de 21 ns. Como se muestra en la Figura 11A, la profundidad de cráter medida tras la ablación producida por un único tren de multi-pulsos a máxima energía, resultó ser del orden de  $250 \mu\text{m}$ . Sin embargo, al usar un pulso simple este valor es inferior a  $2 \mu\text{m}$ . Como se esperaba, la dependencia de la profundidad del cráter (directamente proporcional a la masa ablacionada) con la energía del pulso láser es casi lineal en la configuración *MP-LIBS*.<sup>9</sup> Sin embargo, cuando se usa pulso simple, existe un efecto de apantallamiento debido al plasma inducido por el pulso

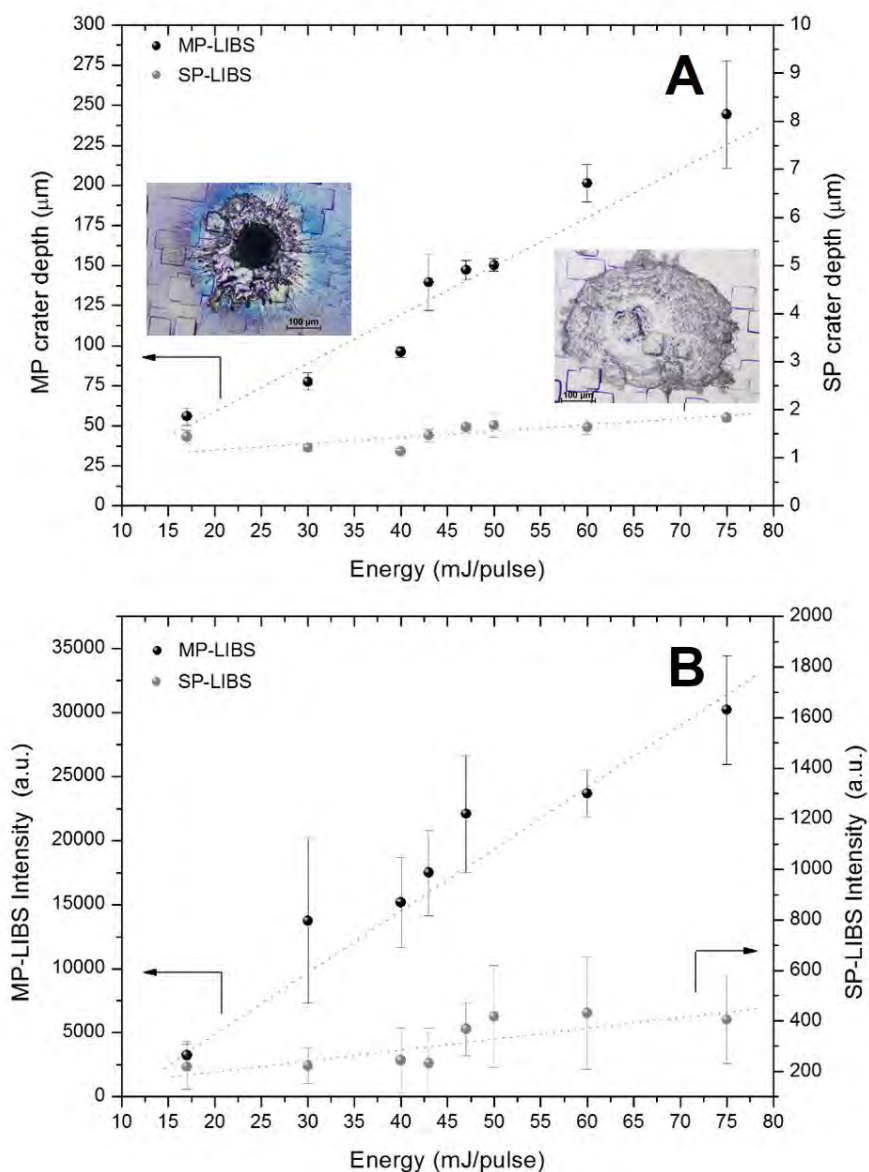


Figura 11. En función de la energía total del pulso usando MP-LIBS y SP-LIBS se representa: A) Profundidad de cráter y B) Señal LIBS de Si (I) 288.16 nm. Las imágenes de los cráteres mostrados en A) corresponden a la máxima energía (75 mJ/pulso). Nótese que la profundidad del cráter correspondiente a SP es de 2  $\mu\text{m}$  mientras que en MP se alcanzan las 244  $\mu\text{m}$ .

láser que evita que se produzca un aumento apreciable de la cantidad de material ablacionado al aumentar la energía del láser.<sup>9</sup> Además, como se muestra en la Figura 11B, el comportamiento de la señal *LIBS* adquirida para el silicio puede correlacionarse perfectamente con la cantidad de material ablacionado tanto en *SP* como en *MP*. A baja energía, la señal conseguida empleando *MP* fue entre 15 y 20 veces mayor respecto a *SP*. A energías superiores a 30 mJ / pulso, este incremento es aún mayor, llegando a obtenerse hasta 60 veces más intensidad en *MP-LIBS*. En el experimento mostrado en la Figura 11, se variaba la energía del pulso láser mientras se mantenía constante la anchura temporal del mismo. En contraposición, la Figura 12

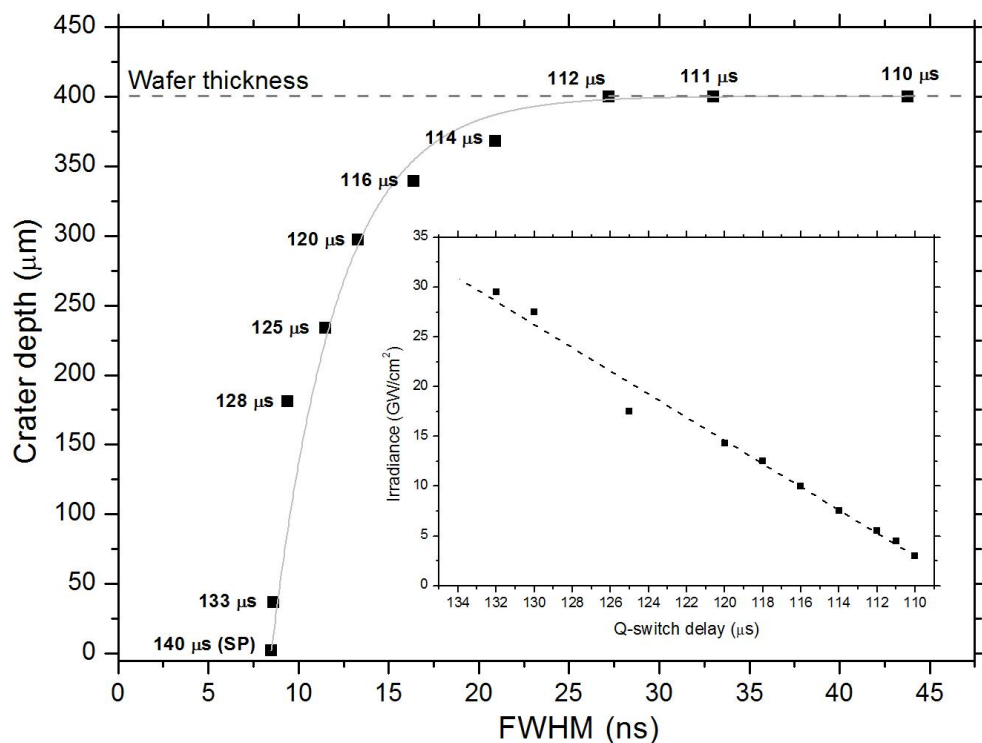


Figura 12. Profundidad de cráter en función de la duración del pulso láser. Se analizó una lámina de silicio usando diferentes retardos de apertura de la pockels cell (entre 110-140 μs). Los datos se refieren a un único evento láser (35 mJ/pulso) con un voltaje de la lámpara de 1250 V. El detalle muestra la disminución de irradiancia a medida que aumenta el ancho temporal del pulso.

muestra los resultados obtenidos al mantener constante la energía total del pulso (35 mJ usando un atenuador óptico) mientras aumenta la anchura temporal del pulso principal del tren de pulsos. Así, se muestra la profundidad del cráter resultante tras la acción de un único tren de pulsos cuyo pulso principal tiene un ancho temporal de entre 8 y 45 ns. En el detalle mostrado en el interior de la Figura 12 se observa claramente cómo disminuye la irradiancia a medida que aumenta la anchura temporal del pulso principal. A pesar de ello, la profundidad del cráter aumenta rápidamente con la duración del pulso, desde  $2\text{ }\mu\text{m}$  hasta perforar completamente la lámina de  $400\text{ }\mu\text{m}$  de grosor. Empleando una fluencia constante (35 mJ), el porcentaje de energía absorbido por la pluma en el caso pulsos largos es menor que en el caso de los cortos. Por consiguiente, la duración del pulso principal calienta y funde la superficie de la muestra, facilitando que los sucesivos multi-pulsos la ablaionen posteriormente; pudiendo estos, además, actuar sobre la pluma del plasma resultante tras la acción del primer pulso.

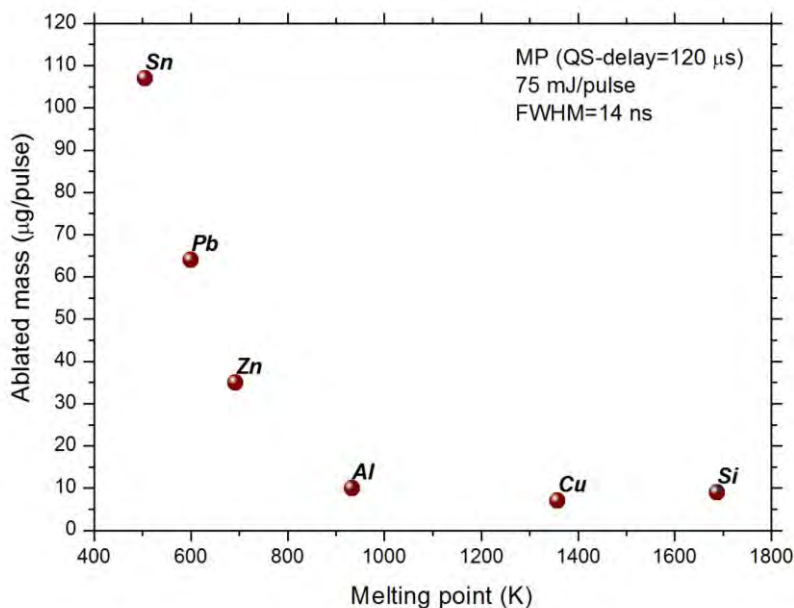


Figura 13. Masa ablacionada por un tren de multi-pulsos de 75 mJ (FWHM = 14 ns) en función de la temperatura de fusión del elemento. Los cráteres correspondientes se muestran en la Figura 14.



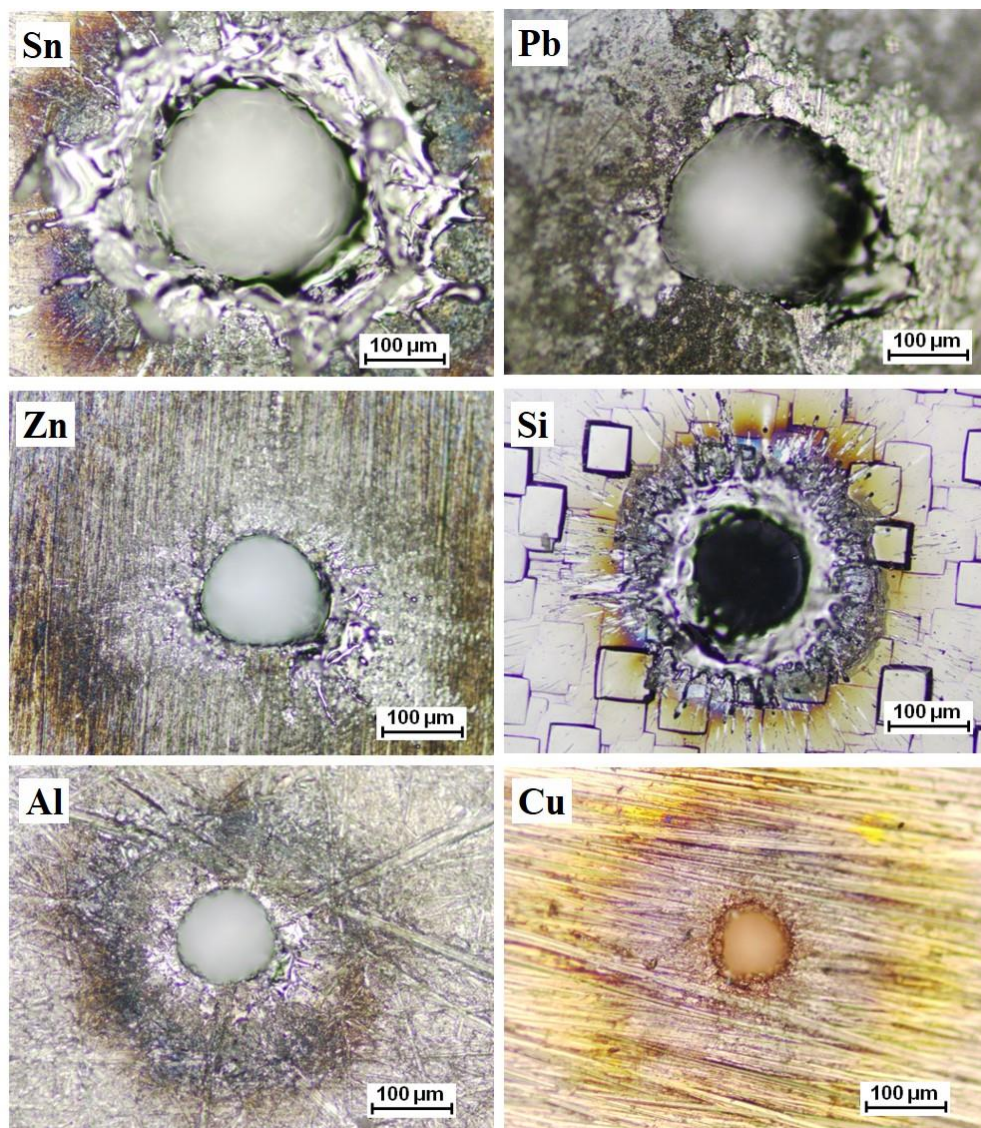


Figura 14. Cráteres producidos por un tren de multi-pulsos de idénticas características (75 mJ y  $FWHM = 14$  ns) en distintos metales.

**Tabla 1. Parámetros de los cráteres a los que se hace referencia en la Figura 13. Se incluyen algunas propiedades físico-químicas de los elementos representados.**

	Parámetros de cráter				Propiedades Físico-Químicas					
	$\Phi$ ( $\mu\text{m}$ )	Profundidad ( $\mu\text{m}$ )	V ( $\text{cm}^3$ )	Masa ablacionada ( $\mu\text{g/pulso}$ )	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$T_m$ (K)	$\kappa$ (W/mK)	$C_p$ (J/KgK)	$L_f$ (J/g)	$L_v$ (J/g)
<b>Sn</b>	240	325	1.47E-05	107	7.3	505	66	228	59	2492
<b>Pb</b>	194	195	5.78E-06	64	11	600	35	129	23	858
<b>Zn</b>	161	245	4.98E-06	35	7.1	692	116	388	111	1762
<b>Si</b>	138	292	4.36E-06	10	2.3	1687	148	700	1790	12800
<b>Al</b>	121	236	2.72E-06	7	2.7	933	237	900	388	10785
<b>Cu</b>	100	125	9.84E-07	9	8.9	1358	401	385	205	4799

$\Phi$ : Diámetro del cráter; V: Volumen (forma cónica);  $\rho$ : densidad;  $T_m$ : Temperatura de fusión;  $\kappa$ : Conductividad térmica;  $C_p$ : Calor específico;  $L_f$ : Calor latente de fusión;  $L_v$ : Calor latente de vaporización.

Los datos referentes a tasas de ablación que han sido presentados este capítulo hasta el momento se referían a láminas de silicio. Igualmente se estudiaron muestras de otros elementos para demostrar que las altas tasas de ablación encontradas no eran exclusivas del Si. De hecho, debido a su alto punto de fusión, el silicio es el que presenta menor cantidad de masa ablacionada por pulso. En otros metales, la cantidad de material desbastado puede llegar a ser incluso un orden de magnitud mayor. Esto queda reflejado en la Figura 13. Este estudio se llevó a cabo usando las mismas condiciones para todos los metales, empleando en todos los casos un tren de pulsos de 75 mJ donde el ancho temporal del pulso principal era de 14 ns. Las fotografías de estos cráteres se han incluido en la Figura 14, mientras que en la Tabla 1 se muestran todos sus parámetros morfológicos, los cuales se midieron para calcular la masa ablacionada. Los cráteres se consideraron cónicos, tras su observación al microscopio, para calcular su volumen. Igualmente, la Tabla 1 muestra algunas de las propiedades físico-químicas de los materiales analizados.

## 4. Conclusiones

En estos estudios, tras explicar cómo se genera un tren controlable de multi-pulsos y caracterizar los mismos, se han realizado varios experimentos para alcanzar un mejor conocimiento de los mecanismos responsables del aumento de la señal observado al trabajar en una configuración de *MP-LIBS*. Con este propósito, las muestras se interrogaron empleando un tren de pulsos, separados entre sí por unos pocos microsegundos. Usando esta configuración, se mejora tanto la señal *LIBS* como las tasas de ablación con un factor de aumento de 60 respecto a *SP-LIBS*. La duración del pulso principal en régimen de multi-pulsos afecta a la dinámica del proceso de ablación ocasionando el calentamiento y fundido de muestra. Durante el proceso de ablación del material, una parte de la radiación láser incidente se emplea en calentar la muestra mediante la conducción del calor hacia el interior de la misma, interacción láser-muestra. Además, se ha demostrado que la cola del pulso, es decir, los distintos multi-pulsos que alcanzan la muestra tras el pulso principal, puede interaccionar con la pluma del plasma y re-excitar el material ablacionado previamente por el pulso láser, interacción láser-plasma. Aunque el mecanismo predominante debería depender en gran medida de las condiciones de trabajo, a la vista de los resultados obtenidos, ambas interacciones deben ser tenidas en cuenta para comprender mejor todos los procesos involucrados en *MP-LIBS*. Por lo tanto, los dos mecanismos no son competitivos, y tanto las elevadas tasas de ablación como el aumento de la señal *LIBS* deben ser atribuidos a un proceso cooperativo entre ambos.

## 5. Referencias

1. S. Guirado, F.J. Fortes, V. Lazic, J.J. Laserna, *Chemical analysis of archaeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea*, Spectrochim. Acta, Part B

- 74-75 (2012) 137-143.
2. R.M.E. Williams, J.P. Grotzinger, W.E. Dietrich, S. Gupta, D.Y. Sumner, R.C. Wiens, N. Mangold, M.C. Malin, K.S. Edgett, S. Maurice, O. Forni, O. Gasnault, A. Ollila, H.E. Newsom, G. Dromart, M.C. Palucis, R.A. Yingst, R.B. Anderson, K.E. Herkenhoff, S. Le Mouélic, W. Goetz, M.B. Madsen, A. Koefoed, J.K. Jensen, J.C. Bridges, S.P. Schwenzer, K.W. Lewis, K.M. Stack, D. Rubin, L.C. Kah, J.F. Bell III, J.D. Farmer, R. Sullivan, T. Van Beek, D.L. Blaney, O. Pariser, R.G. Deen, MSL Science Team, *Martian fluvial conglomerates at Gale Crater*, Science 340 (2013) 1068-1072.
3. F.J. Fortes, J. Cuñat, L.M. Cabalín, J.J. Laserna, *In situ analytical assessment and chemical imaging of historical buildings using a man-portable laser system*, Appl. Spectrosc. 61 (2007) 558-564.
4. A. Ismaël, B. Bousquet, K.M. Le Pierres, G. Travaillé, L. Canioni, S. Roy, *In situ semi-quantitative analysis of polluted soils by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*, Appl. Spectrosc. 65 (2011) 467-473.
5. J. Moros, J.A. Lorenzo, P. Lucena, L.M. Tobaría, J.J. Laserna, *Simultaneous Raman spectroscopy-laser-induced breakdown spectroscopy for instant standoff analysis of explosives using a mobile integrated sensor platform*, Anal. Chem. 82 (2010) 1389-1400.
6. R.E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S.S. Mao, *Laser ablation in analytical chemistry—A review*, Talanta. 57 (2002) 425-451.
7. E.H. Piepmeier, H.V. Malmstadt, *Q-switched laser energy absorption in the plume of an aluminum alloy*, Anal. Chem. 41 (1969) 700-707.
8. R.H. Scott, A. Strasheim, *Time-resolved direct-reading spectrochemical analysis using a laser source with medium pulse-repetition rate*, Spectrochim. Acta Part B 26 (1971) 707-719.
9. R. Sattmann, V. Sturm, R. Noll, *Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd:YAG laser pulses*, J. Phys. D Appl. Phys. 28 (1995) 2181-2187.
10. V. Sturm, L. Peter, R. Noll, *Steel analysis with laser-induced breakdown*

- spectrometry in the vacuum ultraviolet*, Appl. Spectrosc. 54(9) (2000) 1275-1278.
11. R.A. Multari, L.E. Foster, D.A. Cremers, M.J. Ferris, *Effect of sampling geometry on elemental emission in laser-induced breakdown spectroscopy*, Appl. Spectrosc. 50 (1996) 1483-1499.
  12. J. Scaffidi, S.M. Angel, D.A. Cremers, *Emission enhancement mechanisms in dual-pulse LIBS*, Anal. Chem. 78 (2006) 24-32.
  13. V. Lazic, S. Jovicevic, R. Fantoni, F. Colao, *Efficient plasma and bubble generation underwater by an optimized laser excitation and its application for liquid analyses by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 62 (2007) 1433-1442.
  14. A. Löbe, J. Vrenegor, R. Fleige, V. Sturm, R. Noll, *Laser-induced ablation of a steel sample in different ambient gases by use of collinear multiple laser pulses*, Anal. Bioanal. Chem. 385 (2006) 326-332.
  15. C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J. Dubessy, *Applications of the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in the collinear beam geometry to the elemental analysis of different materials*, Spectrochim. Acta Part B 61 (2006) 210-219.
  16. C. Hartmann, A. Gillner, Ü. Aydin, R. Noll, T. Fehr, C. Gehlen, R. Poprawe, *Investigation on laser micro ablation of metals using ns-multipulses*, J. Phys. Conf. Ser. 59 (2007) 440-444.
  17. G. Galbács, N. Jedlinszki, K. Herrera, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *A study of ablation, spatial, and temporal characteristics of laser-induced plasmas generated by multiple collinear pulses*, Appl. Spectrosc. 64 (2010) 161-172.
  18. G. Galbács, V. Budavári, Z. Geretovszky, *Multi-pulse laser-induced plasma spectroscopy using a single laser source and a compact spectrometer*, J. Anal. Atom. Spectrom. 20 (2005) 974-980.
  19. N. Jedlinszki, G. Galbács, *An evaluation of the analytical performance of collinear multi-pulse laser induced breakdown spectroscopy*, Microchem. J. 97



- (2011) 255-263.
20. H. Balzer, M. Hoehne, V. Sturm, R. Noll, *Online coating thickness measurement and depth profiling of zinc coated sheet steel by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 1172-1178.
  21. L.M. Cabalín, A. González, V. Lazic, J.J. Laserna, *Deep ablation and depth profiling by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) employing multi-pulse laser excitation: application to galvanized steel*, Appl. Spectrosc. 65 (2011) 797-805.
  22. M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona, *Three-dimensional analysis of laser induced plasmas in single and double pulse configuration*, Spectrochim. Acta Part B 59 (2004) 723-735.
  23. G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *Characterization of a collinear double pulse laser-induced plasma at several ambient gas pressures by spectrally- and time-resolved imaging*, Appl. Phys. B: Lasers Opt. 80 (2005) 559-568.
  24. A.J. Effenberger Jr., J.R. Scott, *Effect of atmosphere on collinear double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy*, Anal. Bioanal. Chem. 400 (2011) 3217-3227.
  25. P. Schaaf, *Laser processing of materials: fundamentals, applications and developments*, Berlin; London: Springer (2010).
  26. B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 63 (1996) 109-115.
  27. W. Wiechmann, L. Eyres, J. Morehead, J. Gregg, D. Richard, W. Grossman, *Variable pulse duration laser for material processing*, J. Laser Micro/Nanoeng. 2 (2007) 64-68.

# Capítulo 4

## DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN INSTRUMENTO BASADO EN LA ESPECTROSCOPIA DE PLASMAS INDUCIDOS POR LÁSER MEDIANTE EXCITACIÓN MULTI-PULSO PARA EL ANÁLISIS REMOTO DE OBJETOS SUMERGIDOS

### 1. Introducción

En los capítulos anteriores se ha expuesto la utilidad de *LIBS* para llevar a cabo el análisis químico de sólidos sumergidos y, posteriormente, se han descrito las ventajas que ofrece la excitación multi-pulso (*MP-LIBS*) frente al pulso simple (*SP-LIBS*) cuando se trabaja en modo local. En este punto la pregunta parece evidente: *¿es posible introducir un tren de multi-pulsos en una fibra óptica para analizar sólidos sumergidos?* La respuesta no solo es afirmativa, sino que es mucho más fácil de llevar a cabo y más efectivo que el uso de *LIBS* convencional.

En general, los instrumentos de detección remota basados en *LIBS* han sido capaces de aportar soluciones a problemas analíticos de muy diversa índole. La distancia máxima alcanzada por el instrumento, así como el sistema óptico empleado para el enfoque del láser a la salida de la fibra óptica dependen de cada aplicación particular. Entre la literatura básica centrada en los equipos *LIBS* remotos, cabe mencionar un interesante informe técnico publicado por Neuhauser y cols.<sup>1</sup> sobre el

diseño de una robusta sonda de muestreo para enfocar el láser a la salida de la fibra óptica. Igualmente Cremers,<sup>2</sup> Thierault<sup>3</sup> y Bousquet<sup>4</sup> investigaron la sensibilidad de distintos sistemas basados en *LIBS* remoto para la determinación de contaminantes en sólidos. Otras aplicaciones incluyen, por ejemplo, el análisis de materiales en reactores nucleares,<sup>5, 6</sup> y la determinación de componentes minoritarios en aleaciones metálicas.<sup>7</sup>

Aunque comúnmente se pueden aplicar varios métodos rutinarios de laboratorio al campo de la arqueología subacuática, por ejemplo aquellos basados en rayos X, no existen muchas técnicas disponibles para explorar estos yacimientos *in-situ*, rodeados de su propio contexto histórico. Por ello, el desarrollo de instrumentos de detección remota para esta aplicación particular despierta gran interés, especialmente aquellos basados en tecnologías ópticas<sup>8</sup> por ser los que pueden ofrecer mejores prestaciones.

Cuando se usa una configuración de pulso simple convencional (*SP-LIBS*), los instrumentos basados en el guiado de pulsos láser a través de fibra óptica se encuentran con una limitación intrínseca. En estos casos, la anchura temporal del pulso láser es aproximadamente de 8 ns, lo que sitúa el umbral de daño de una fibra (550  $\mu\text{m}$  de diámetro) en 30-35 mJ / pulso a la entrada de la misma. Esto, unido a una transmisión del 50 %, limita a 15 mJ / pulso la energía máxima disponible a la salida de la fibra. Consecuentemente, el empleo de *LIBS* mediante el guiado de pulsos a través de fibra óptica, quedaba limitado prácticamente a muestras metálicas, dificultándose mucho el análisis de otro tipo de muestras tales como, por ejemplo, cerámicas o minerales.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la solución pasa por hallar la manera de aumentar la energía disponible a la salida de la fibra sin romperla. Esto se consiguió sustituyendo el pulso simple convencional por un esquema de excitación mediante multi-pulsos (*MP-LIBS*). De este modo fue posible introducir hasta 95 mJ / pulso en la fibra óptica (FWHM = 21 ns), lo que permitió alcanzar los 70 mJ / pulso a la salida de la sonda tras recorrer 55 m de fibra óptica, es decir, energía suficiente para analizar cualquier tipo de muestra. Esto abrió la puerta al diseño y construcción de un nuevo analizador remoto basado en el guiado de multi-pulsos a través de un cable de



fibra óptica. Dicho analizador permite aumentar el rango de trabajo en 10 m respecto a la profundidad alcanzada por su predecesor<sup>9</sup> (ver *Capítulo 2*) permitiendo el análisis de muestras situadas hasta 50 m de profundidad. La mayoría de los yacimientos sumergidos en las costas andaluzas se localizan en este rango de profundidades, por lo que estos 10 m adicionales ofrecen un aumento considerable en el número de pecios susceptibles de ser estudiados.

Es necesario remarcar que *MP-LIBS* opera en modo colineal con la ventaja añadida que supone utilizar una única fuente láser, evitando todos aquellos inconvenientes relacionados con el alineamiento y sincronización que se derivan del uso simultáneo de dos o más fuentes láser. Además, se reducen considerablemente las dimensiones del instrumento y los costes para su fabricación, factores especialmente importantes a la hora de diseñar y construir un analizador portátil.

En los últimos años, han sido varios los autores que han estudiado los mecanismos causantes del aumento observado en la emisión cuando se trabaja con *MP-LIBS*.<sup>10-12</sup> En un estudio previo,<sup>13</sup> se demostró que el ancho temporal del pulso juega un papel importante en este sentido. De hecho, es la mayor duración del pulso principal del tren de pulsos (21 ns) respecto a pulso simple (8 ns) la que permite introducir una mayor cantidad de energía en el interior de la fibra óptica, promoviendo además el calentamiento y posterior fusión del material presente en la posición de análisis. De este modo, se facilita al resto de los *spikes* constituyentes del tren de pulsos tanto la ablación, como la excitación del material previamente ablacionado por el pulso principal. Por tanto, mediante el empleo de esta configuración *MP-LIBS*, las capacidades del nuevo instrumento mejoran principalmente en tres puntos: a) *mayor rango de muestreo hasta 50 m de profundidad*, permitiendo analizar yacimientos inalcanzables hasta ahora; b) *mayor dosis de energía transmitida a través de la fibra óptica*, lo que conlleva una mejora de la SNR correspondiente a las muestras ya analizables hasta el momento (principalmente metálicas), siendo causa directa del siguiente aspecto de mejora; c) *mayor variedad de materiales susceptibles de ser analizados*, como por ejemplo mármoles, cerámicas, hormigón...

En base a todo este conocimiento, en el Laboratorio Láser de la Universidad de

Málaga se ha diseñado y construido un nuevo sistema para análisis subacuático que permitió llevar a cabo, por primera vez, el análisis *in-situ* de los materiales presentes en el entorno real de un yacimiento arqueológico sumergido. En este caso, los restos estudiados correspondían al *Bucentaure*, el buque insignia de la armada franco-española durante la batalla de Trafalgar que reposa en la Bahía de Cádiz. Se analizaron e identificaron *in-situ* distintos objetos que datan de finales del siglo XVIII a principios del siglo XIX, tales como cañones, un rosario (caja metálica para guardar el collar de cuentas del mismo nombre) y distintas aleaciones metálicas (ver *Capítulo 5*).<sup>14</sup>

Además, en esta introducción tendría validez todo lo ya expuesto en el *Capítulo 2*, en referencia a la importancia del estudio de los yacimientos arqueológicos sumergidos para desentrañar su pasado a través de su composición química; al hecho de realizar este estudio *in-situ* como recomienda la UNESCO<sup>15</sup> (salvo en aquellos casos en los que existe riesgo de destrucción por causas naturales o por la acción del hombre) y a la carencia de técnicas y medios disponibles para llevarlo a cabo. Se remite al lector a la introducción del *Capítulo 2* si se desea una información más amplia al respecto.

## 2. MP-LIBS a través de fibra óptica

### 2.1. Instrumentación

El uso de multi-pulsos permite trabajar con altas dosis de energía a menor irradiancia, lo que brinda la oportunidad de emplear fibras ópticas para el guiado de radiación láser con un menor riesgo para la integridad de las mismas. La primera pregunta que se puede plantear es dónde está el límite. Es decir, cual es la energía máxima que se puede introducir mediante un único tren de pulsos en la fibra óptica sin romperla. Para ello se trabajó con el montaje experimental esquematizado en la Figura 1.

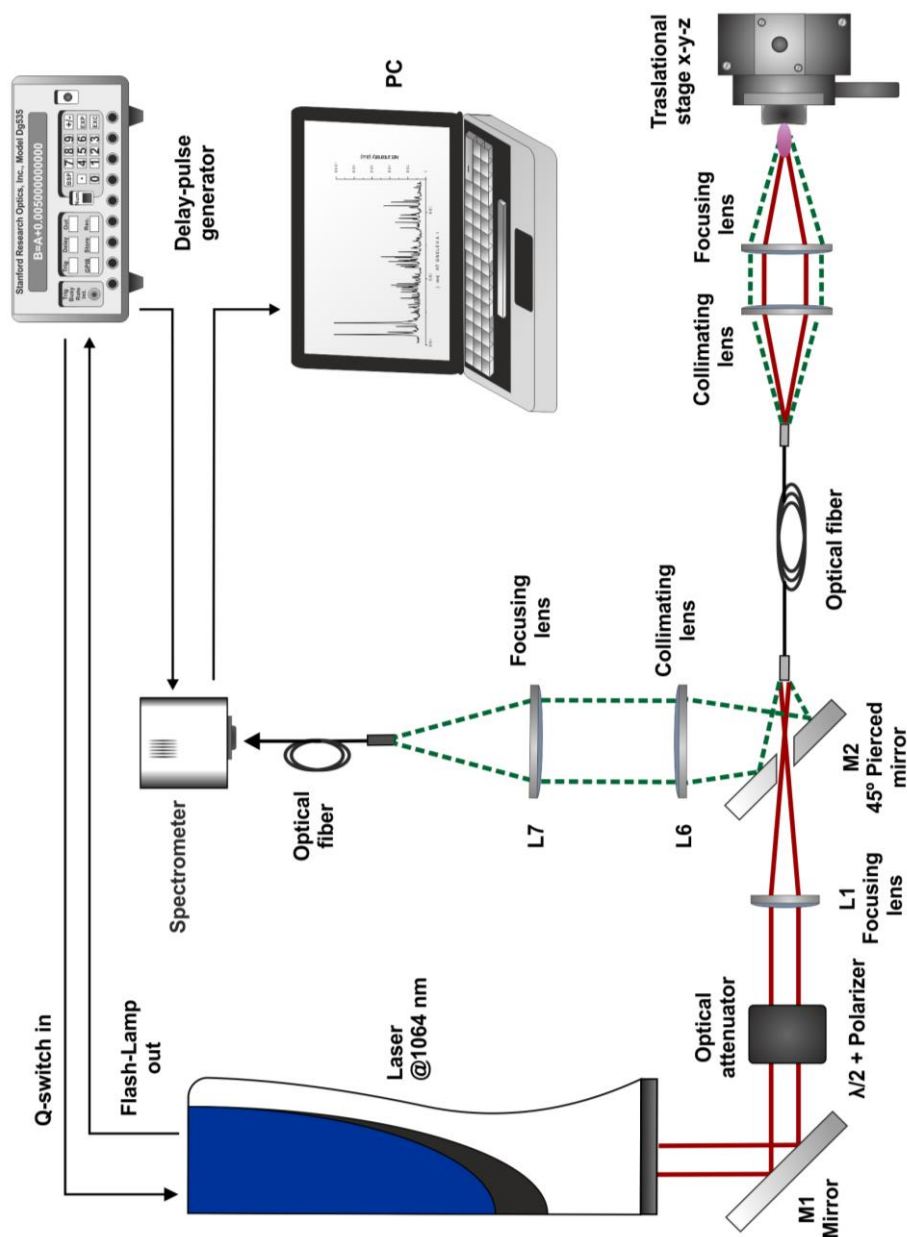


Figura 1. Sistema experimental para la optimización de MP-LIBS a través de fibra

La generación de multi-pulsos se realizó mediante un láser Nd:YAG (Quantel Brilliant) operando a una longitud de onda de 1064 nm y controlado mediante *Q-switch*. Dicho láser es capaz de trabajar a una frecuencia de repetición de 20 Hz con una energía máxima por pulso de 400 mJ. Mediante un atenuador óptico se controló la energía por pulso sin necesidad de variar el *Q-switch delay*, manteniéndose así en régimen de multi-pulsos en todo momento. Dicho atenuador constaba de un polarizador en ángulo de Brewster y de un plato retardante  $\lambda / 2$  rotatorio (diámetro = 25.4 mm).

El haz láser, tras atravesar un espejo perforado situado a 45°, fue introducido en el interior de una fibra óptica con un núcleo de 550  $\mu\text{m}$  de diámetro y 1 m de longitud usando una lente de enfoque ( $f = 100 \text{ mm}$ ) con recubrimiento anti-reflectante para 1064 nm. A la salida de la fibra, el haz divergente es colimado en primera instancia y posteriormente enfocado sobre la superficie de la muestra empleando dos lentes (2" diámetro;  $f = 700 \text{ mm}$ ). La muestra se situó sobre una etapa traslacional XYZ en dirección perpendicular al haz incidente. La radiación procedente de la muestra, con toda la información analítica sobre la misma, se colectó coaxialmente recorriendo el camino inverso. A la salida de la fibra óptica dicha radiación es enfocada sobre la superficie del espejo perforado, que la dirige hacia otro par de lentes (diámetro = 2";  $f = 100 \text{ mm}$ ) encargadas de enfocar la luz del plasma hacia la entrada de una fibra óptica de cuarzo (longitud 2 m, diámetro 400  $\mu\text{m}$ , 0.22 NA). Dicha fibra se encontraba acoplada a un espectrómetro (Avantes, modelo AvaSpec-2014-USB2 con una red de difracción de 1200 líneas / mm) con una resolución espectral de 0.1-0.2 nm/pixel en el rango comprendido entre 300 y 550 nm.

El láser se controla externamente utilizando un generador de pulsos y retrasos (Stanford Research Systems DG535) y el retraso de adquisición se fija en el espectrómetro a fin de mejorar la relación señal-ruido de los espectros adquiridos.

## 2.2. Excitación multi-pulso

Los detalles de la excitación mediante multipulsos han sido reportados recientemente,<sup>12, 13</sup> por lo que aquí solo se dará una breve descripción sobre dicha configuración. El número de *spikes*, la amplitud de los mismos y la energía total del tren de pulsos dependen directamente del valor fijado para el *Q-switch*, es decir, del momento de apertura de la *pockells cell*. La duración total del tren de pulsos fue de 80  $\mu\text{s}$ , mientras que la energía de cada *spike* de la ráfaga presentaba una desviación estándar relativa (RSD) cercana al 25 %. Sin embargo, la RSD de la relación entre pulsos (por ejemplo, el *spike* #2 con el *spike* #1, #3 con el #2, etc.) fue siempre inferior al 2 %. Es necesario recordar que, para obtener una configuración de multipulsos, fue necesario fijar el valor del *Q-switch* por debajo de 140  $\mu\text{s}$ . Valores superiores corresponden a una configuración de pulso simple. El ancho temporal del pulso (*full-width half-maximum*, *FWHM*) correspondiente al pulso principal de la secuencia también depende del valor del *Q-switch*, pasando de los 8 ns propios de una configuración de pulso simple (*Q-switch delay* = 140  $\mu\text{s}$ ) a los 44 ns alcanzados cuando se fija el valor del *Q-switch* en 110  $\mu\text{s}$ . Por el contrario, el ancho temporal de cada uno de los *spikes* es independiente de este parámetro y siempre igual a 40 ns.

## 2.3. Transmisión de una secuencia de multi-pulsos a través de fibra óptica

Se han realizado una serie de tareas en el laboratorio para mejorar las capacidades de la técnica y su adaptación al ambiente marino. Ya se ha comentado la necesidad de aumentar la radiación láser transmitida para el análisis de objetos sumergidos en tiempo real. El umbral de daño de la fibra óptica (multi-modo, alto contenido en OH, grado UV, diámetro del núcleo 550  $\mu\text{m}$ ) se sitúa entre 30-35 mJ cuando se trabaja con pulso simple, es decir, cuando la anchura temporal del pulso es de 8 ns. Bajo estas condiciones, la atenuación a 1064 nm es del 50% tras atravesar 45 m de fibra, esto supone una energía de salida de 15 mJ aproximadamente.

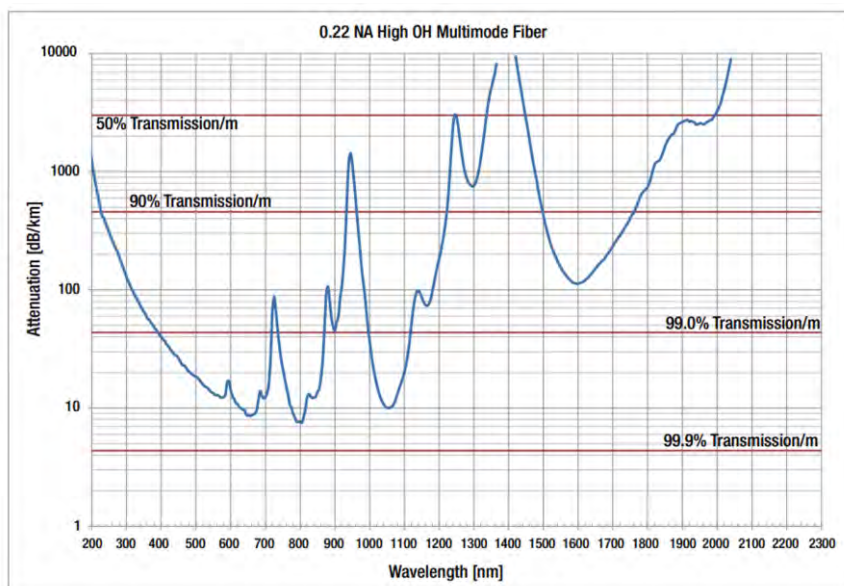


Figura 2. Atenuación de la radiación a través de la fibra óptica en función de su longitud de onda. Las regiones de interés se sitúan entre 300-560 nm y a 1064 nm. Fuente: [www.thorlabs.com](http://www.thorlabs.com).

En la Figura 2 se muestra la curva de atenuación característica de la fibra óptica utilizada. Debe prestarse especial atención a la región espectral del espectrómetro, es decir, entre 300-560 nm y a la longitud de onda del láser (1064 nm). Nótese que la escala es logarítmica. En la práctica, la atenuación aumenta bruscamente a longitudes de onda inferiores a 400 nm, siendo prácticamente indetectables las líneas espectrales localizadas por debajo de 350 nm. Por otro lado, es necesario que los extremos de la fibra se encuentren perfectamente pulidos. En caso contrario el acoplamiento láser-fibra no se realizará correctamente y, además de poner en peligro la integridad de esta última, se producirán pérdidas adicionales de energía debido a que no toda la energía del pulso entrará en el interior de la fibra óptica. Por tanto, obviamente, esa energía no podrá llegar nunca hasta el extremo opuesto del cable de fibra, ocasionando un aumento aparente de la atenuación de la fibra. Al trabajar en modo multi-pulso, este acoplamiento láser-fibra ocurre más eficientemente, alcanzándose hasta un 60 % en la eficiencia de transmisión tras 55 m de fibra óptica.

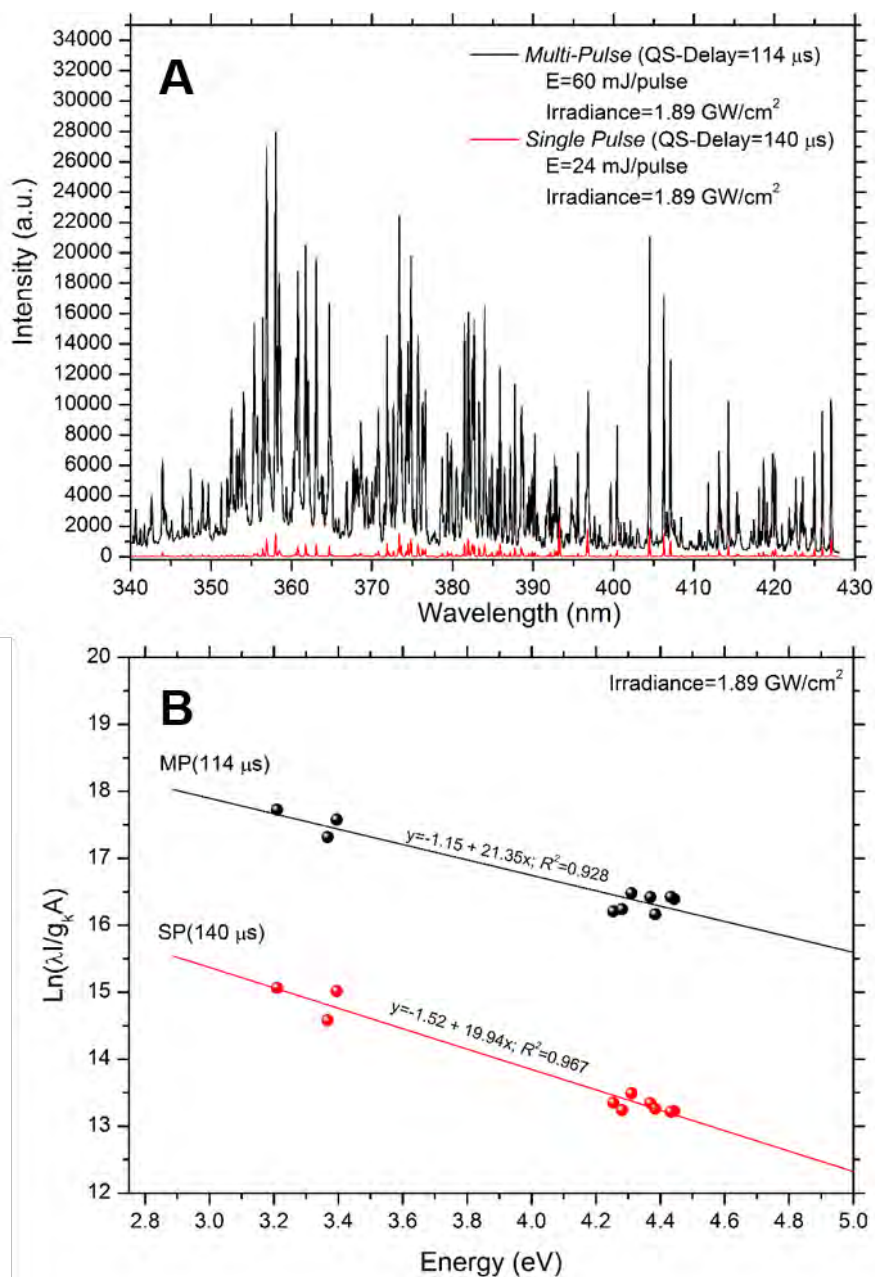


Figura 3. Comparación entre MP-LIBS y SP-LIBS. En A) espectros de una muestra de hierro puro analizado, con la misma irradiancia, mediante ambas configuraciones. En B) sus correspondientes gráficos de Boltzmann.

La transmisión aumenta al reducir la longitud de la fibra, siendo del 75 % a 10 m y de un 90 % en 1 m cuando se trabaja con multi-pulsos. De este modo, como se verá más adelante, se llegaron a introducir hasta 95 mJ / pulso en el interior de la fibra óptica con un ancho temporal de 21 ns, lográndose una energía de salida de 70 mJ por pulso tras recorrer 55 m de fibra.

Para poner de manifiesto las ventajas de *MP-LIBS* frente a *SP-LIBS*, se compararon ambas configuraciones empleando el mismo valor de irradiancia, 1.89 GW / cm<sup>2</sup>, para analizar una muestra de hierro. Estos resultados se muestran en la Figura 3. El equipo es capaz de trabajar indistintamente en ambos modos de excitación. En este caso concreto, la señal observada en *MP-LIBS* fue 15 veces superior a la obtenida usando la configuración de pulso simple para la línea de hierro a 384.10 nm. En la Figura 3A se comparan los espectros obtenidos en cada caso. Las condiciones de operación en términos de energía por pulso, anchura temporal, y tamaño del *spot* entre otros se resumen en la Tabla 1. A fin de apoyar estos resultados, se calculó tanto la temperatura electrónica ( $T_e$ ) como la densidad electrónica ( $N_e$ ) de los correspondientes plasmas obtenidos en ambas configuraciones. Bajo condiciones de equilibrio termodinámico (LTE), la población de los niveles excitados de cada una de las especies sigue una distribución de Boltzmann, pudiéndose calcular  $T_e$  a través de la siguiente ecuación:<sup>16</sup>

$$\ln \left( \frac{\lambda_{mn} I_{mn}}{A_{mn} g_m} \right) = \ln(hcN) - \frac{E_m}{kT_e} \quad (1)$$

Donde  $\lambda_{mn}$  es la longitud de onda de la transición entre el estado inferior ( $n$ ) y el estado superior ( $m$ ),  $I_{mn}$  es la intensidad de la transición,  $A_{mn}$  es la probabilidad de transición,  $g_m$  es el peso estadístico del estado superior,  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz,  $N$  es el número total de especies emisoras presentes en el plasma por unidad de volumen,  $E_m$  es la energía del nivel del estado superior y  $K$  es la constante de Boltzmann. En la gráfica de Boltzmann,  $T_e$  está relacionada directamente con la pendiente de la recta. La Figura 3B muestra los *plots* de Boltzmann



**Tabla 1.** Parámetros referentes al pulso láser y al plasma generado. Comparación entre las configuraciones *MP-LIBS* y *SP-LIBS*.

Parámetros	<i>MP-LIBS</i>	<i>SP-LIBS</i>
Energía (mJ / pulso)	60	24
Diámetro de cráter ( $\mu\text{m}$ )	450	450
Duración del pulso (ns)	20	8
Irradiancia ( $\text{GW} / \text{cm}^2$ )	1.89	1.89
Temperatura del plasma (K)	10091	7635
Densidad electrónica ( $\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )	1.92	0.77

correspondientes a *MP-* y *SP-LIBS*. De las pendientes de ambas rectas se deducen las temperaturas electrónicas del plasma para cada caso: 10100 K y 7600 K para *MP-* y *SP-* respectivamente. El error asociado a estas medidas se estimó en 9 % para excitación multi-pulso y 11 % para pulso simple. De hecho, en *MP-LIBS*, la duración del pulso principal en la secuencia favorece el calentamiento y fundido de la muestra, facilitando así la ablación en la superficie de la muestra por la acción de los sucesivos *spikes*. La secuencia de multi-pulsos también ayuda a excitar el material que ha sido previamente ablacionado por el primer pulso láser. Además, el medio enrarecido creado por el primer pulso reduce el efecto de apantallamiento para el resto de la secuencia, dando lugar a una mayor expansión del plasma comparado con el que se forma en *SP-LIBS*.<sup>17, 18</sup> Por otro lado, la densidad electrónica se calculó siguiendo el procedimiento descrito por Tognoni y cols.<sup>16</sup> a partir de las mismas expresiones que fueron utilizadas en el *Capítulo 2*:

$$\Delta\lambda_{line} = \Delta\lambda_{Stark} + \Delta\lambda_{instrumental} \quad (2)$$

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2w \left( \frac{N_e}{10^{16}} \right) \quad (3)$$

El ensanchamiento de línea debido al efecto *Stark* se calcula utilizando la expresión (2).  $\Delta\lambda_{\text{instrumental}}$  es inherente al espectrómetro utilizado en este trabajo, 0.14 nm, mientras que  $\Delta\lambda_{384.10\text{nm}}$  se midió directamente del espectro. El valor de  $w$ , factor de impacto, depende de la temperatura del plasma y se encuentra tabulado en la literatura.<sup>16</sup> Este valor (para la  $T_e$  que se obtuvo previamente del *plot* de Boltzmann) se sustituye posteriormente en la expresión (3) para calcular los valores de  $N_e$  en  $1.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  en *MP-LIBS* y  $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  en *SP-LIBS*. Los valores de desviación estándar relativa asociados a estos valores son equivalentes a los calculados previamente para la temperatura del plasma.

Tras poner de manifiesto las ventajas del uso de multi-pulsos frente a pulso simple, se estudiaron las mejores condiciones para el análisis bajo agua. Como se vio en el *Capítulo 3*, el ancho temporal del pulso principal en un tren de multi-pulsos depende

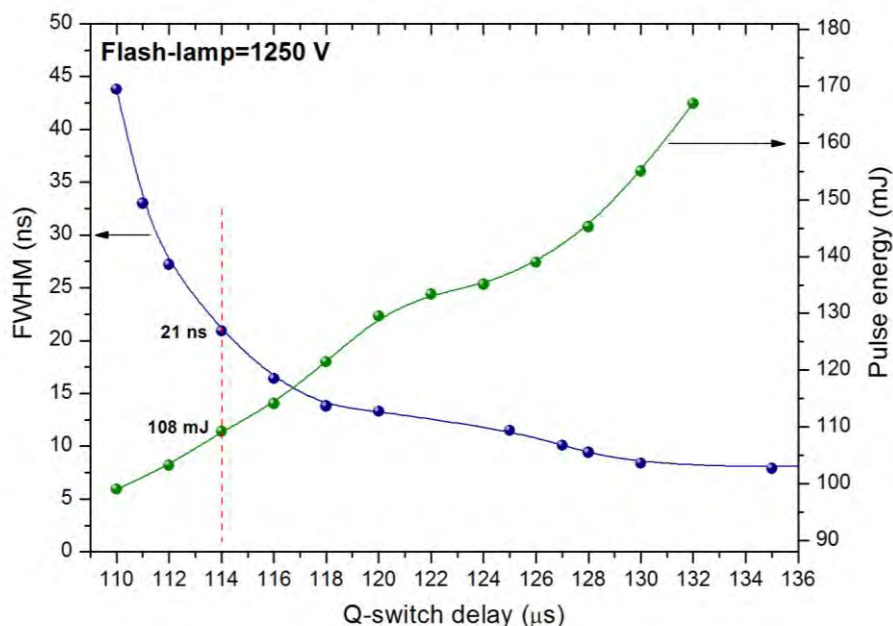


Figura 4. Ancho temporal del pulso principal en función de la energía total del tren de pulsos a la salida de la cabeza del láser operando la flash-lamp a 1250 V. La recta roja vertical marca las condiciones que permitieron introducir en la fibra óptica una energía máxima de 95 mJ/pulso.

del voltaje de la *flash-lamp*. Así, fijando el voltaje de trabajo en 1250 V, es posible obtener un tren de pulsos donde la duración del pulso principal es de 21 ns y cuya energía total es de 108 mJ, de los que 95 mJ alcanzarán la entrada de la fibra tras atravesar la óptica de guiado. Sin embargo, si se reduce el voltaje de la lámpara hasta 1185 V, el ancho temporal del pulso principal correspondiente a un tren de pulsos de 108 mJ disminuye hasta 12 ns. Esto conllevaría un aumento de la irradiancia que daría lugar a la ruptura de la fibra. Por tanto, la elección del voltaje de la *flash-lamp* es crítica. Dicho valor se fijó en 1250 V. En la Figura 4 se relaciona la energía total del tren de pulsos con la duración del pulso principal a distintos valores del *Q-switch*.

Hasta el momento se han optimizado las condiciones para introducir la mayor cantidad de energía en la fibra óptica. Sin embargo, el interés final radica en localizar aquellas condiciones que proporcionen los mejores resultados analíticos. En la Figura 5 se correlacionan entre sí la energía de entrada en la fibra, la irradiancia asociada al pulso láser, la masa ablacionada por pulso y, finalmente y más importante, la intensidad de la señal proporcionada. Para ello se estudiaron varias configuraciones de excitación múltiple comparando los resultados con *SP-LIBS*. La muestra elegida fue una lámina de Zn puro. Los anchos de pulso se midieron en 8 ns (*SP-LIBS*; *Q-switch delay*: 140  $\mu$ s), 21 ns (*MP-LIBS*; *Q-switch delay*: 114  $\mu$ s) y 44 ns (*MP-LIBS*; *Q-switch delay*: 110  $\mu$ s). En la Figura 5A, se relaciona la intensidad neta de la línea de emisión de Zn (I) 468.14 nm con la energía de entrada a la fibra óptica, la cual se estudió en el rango entre 5-95 mJ / pulso. Se utilizó el atenuador óptico para modificar la energía sin modificar el resto de las condiciones del experimento. Cada punto es el promedio de 5 posiciones de análisis, cada una de ellas interrogada con 20 *shots* (usando 5 *shots* previos de limpieza). La máxima energía de entrada cuando se utilizó la configuración de pulso simple no excedió de 32 mJ / pulso para prevenir la ruptura de la fibra. Sin embargo, en *MP-LIBS*, la máxima radiación láser que puede ser transmitida a través de la fibra óptica es 4 veces mayor. Esto es lógico, puesto que la irradiancia disminuye al aumentar la duración del pulso. Esto se traduce en un aumento en la señal de emisión de 2.5 veces cuando se compara con una configuración de pulso simple convencional. No obstante, como muestra la gráfica, la intensidad de la señal fue ligeramente

superior para un *Q-switch delay* de  $114 \mu\text{s}$ , donde la duración del pulso es de 21 ns. Cualquier intento de trabajar con un ancho temporal inferior a 21 ns, aumentando consecuentemente la irradiancia de entrada, resultó totalmente infructuoso. Esto estaría en total consonancia con el umbral de daño de esta fibra óptica,  $2 \text{ GW} / \text{cm}^2$ . Para una mejor comparación, los valores de energía fueron convertidos en irradiancia depositada en la superficie de la muestra. Para ello, se consideró un diámetro de  $300 \mu\text{m}$  para ambas configuraciones. La masa ablacionada por pulso también fue calculada a partir de las medidas experimentales con el microscopio metalográfico. En la Figura 5B se relacionan los valores de irradiancia depositada sobre la superficie de la muestra y la masa ablacionada en cada caso. Como se muestra, la masa ablacionada crece casi linealmente con la irradiancia para los tres casos estudiados. A la máxima energía de entrada a la fibra, la masa ablacionada se estableció en  $25\text{-}30 \mu\text{g}$  para *MP-LIBS*, mientras que en *SP-LIBS* el material ablacionado fue únicamente de  $7 \mu\text{g}$  a la máxima irradiancia testada,  $2.16 \text{ GW} / \text{cm}^2$ . La figura también muestra que una mayor duración de pulso se traduce en una mayor masa ablacionada. Por tanto, para un mismo valor de irradiancia, por ejemplo  $1.3 \text{ GW} / \text{cm}^2$ , la masa ablacionada es significativamente superior en el régimen de multi-pulsos. La Figura 5C relaciona la masa ablacionada con sus correspondientes intensidades asociadas en los 3 casos. Así, aunque la máxima señal adquirida se logra con un ancho temporal de 21 ns, la mayor masa ablacionada se obtuvo cuando la duración del pulso es de 44 ns. Una mayor duración de pulso promueve el calentamiento y fundido del material, facilitando la ablación de la muestra por parte de los sucesivos *spikes*, resultando en un aumento de la masa ablacionada. Sin embargo, esto implica que no todo el material ablacionado por los multi-pulsos es excitado posteriormente, probablemente porque el tamaño de las partículas sea demasiado grande, pudiendo incluso producir cierto apantallamiento de la señal afectando especialmente a la colección de la luz procedente del plasma. A continuación se muestra un caso concreto que pondrá de manifiesto las ventajas del uso de multi-pulsos frente a pulso simple. Utilizando una fibra óptica de 10 m de longitud, se analizó un fragmento de hueso mediante ambas configuraciones usando las condiciones más favorables para cada una de ellas. Es decir,  $15 \text{ mJ} / \text{pulso}$  de salida

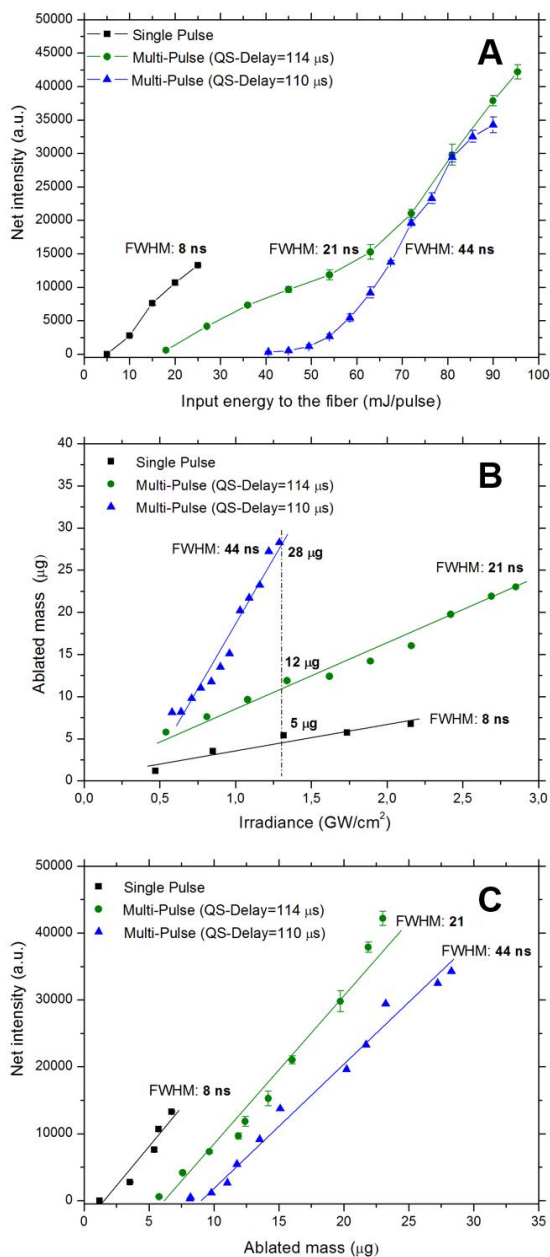


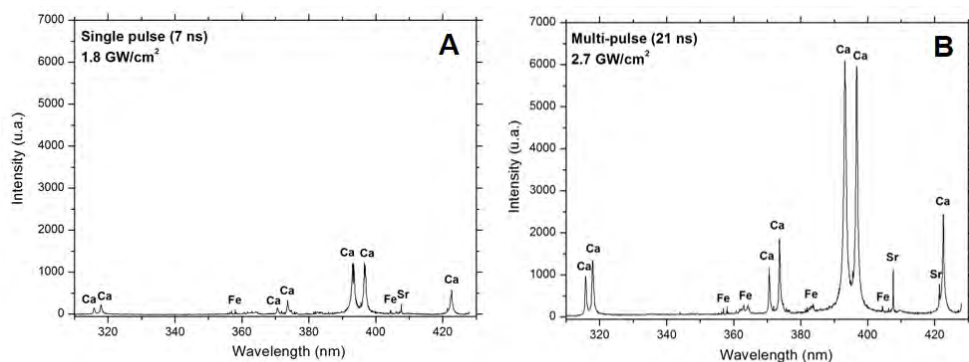
Figura 5. Distintos anchos temporales del pulso principal: 8, 21 y 44 ns. A) Intensidad neta frente a energía de entrada en la fibra óptica, B) masa ablacionada en función de la irradiancia y C) masa ablacionada frente a intensidad neta. Intensidades referidas a Zn (I) 468.14 nm.

**Tabla 2. Análisis LIBS de un fragmento de hueso usando pulso simple y multi-pulsos.**

	SNR	SBR	Profundidad de cráter	Diámetro de cráter	FWHM (ns)	Energía (mJ/pulso)	Irradiancia (GW/cm <sup>2</sup> )
Pulso simple	43	33.2	300	400	7	16	1.8
Multi-pulsos	66	8.4	600	400	21	71	2.7

SNR y SBR se calcularon sobre el promedio de los 10 primeros shots. Los parámetros de cráter se refieren al total de 50 pulsos. El valor de energía es la depositada sobre la muestra para el análisis tras atravesar 10 m de fibra óptica.

en *SP-LIBS* y 71 mJ / pulso en *MP-LIBS*. En la Tabla 2 se resumen y comparan los datos más relevantes para este experimento. En la Figura 6 se puede observar cómo el uso de *MP-LIBS* multiplica por 6 la señal adquirida en relación al espectro análogo obtenido mediante pulso simple. Como refleja la figura, la irradiancia suministrada por un tren de multi-pulsos es muy superior a la conseguida mediante pulso simple, lo que favorece la obtención de espectros de mayor intensidad y mejor calidad analítica, en términos de SNR, facilitando además el estudio de sus componentes minoritarios. En la Figura 7 aparecen las correspondientes series consecutivas de datos, compuestas por 50 pulsos, correspondientes tanto a *SP-LIBS* como a *MP-LIBS*.



**Figura 6. Espectros LIBS de fragmento de hueso obtenidos mediante A) pulso simple y B) multi-pulsos usando las mejores condiciones en cada caso. Cada espectro corresponde al promedio de los 10 primeros pulsos de una serie de 50.**

Mientras que en pulso simple, la señal dejaba de ser visible tras 10 *shots*, el uso de multi-pulsos permitía obtener señal incluso después de 25 disparos. Esto supone una ventaja añadida, ya que permite disponer de una mayor cantidad de datos para realizar su tratamiento estadístico.

Una vez establecidas las ventajas que ofrece el guiado de multi-pulsos a través de un cable de fibra óptica, se procedió a la construcción de un instrumento basado en esta tecnología para poder avanzar en la dirección correcta hacia el objetivo final: el análisis de sólidos sumergidos.

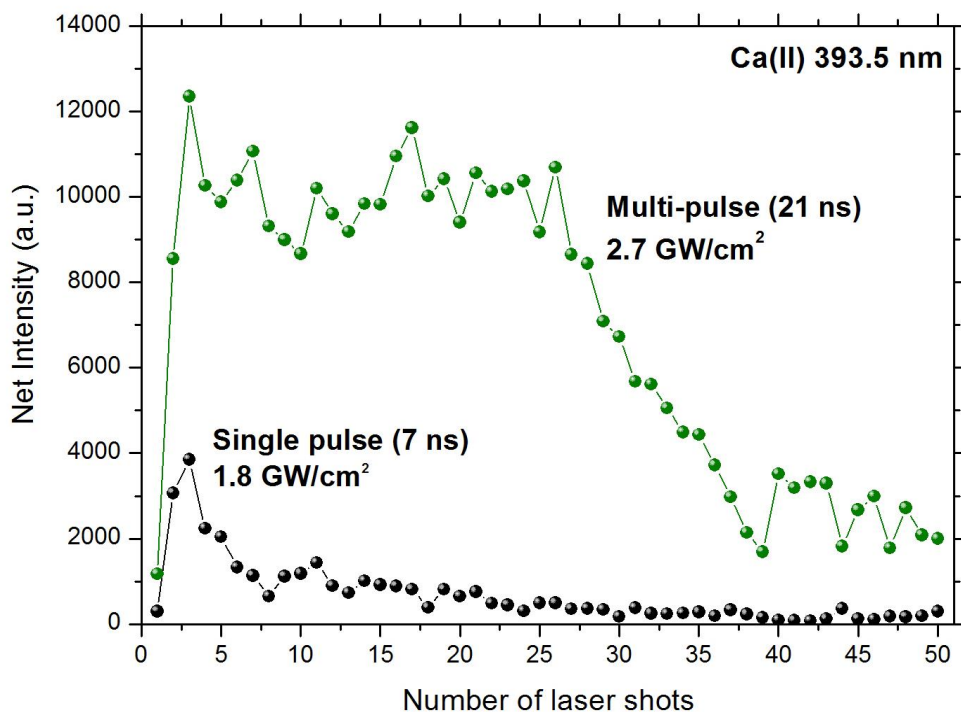


Figura 7. Intensidad neta monitorizada a lo largo de una serie consecutiva de datos. Se comparan los datos obtenidos en pulso simple (negro) con una configuración de multi-pulsos (verde).

### 3. Construcción y descripción del analizador subacuático basado en *MP-LIBS*

#### 3.1. Visión general

En esta sección se presenta un novedoso instrumento *LIBS*, denominado *AQUALAS 2.0*, que ha sido especialmente diseñado para el análisis químico remoto de materiales sumergidos. Este sistema representa una evolución tecnológica respecto al prototipo utilizado en el *Capítulo 2* de esta memoria, pudiendo ser configurado tanto en *SP-LIBS* como en *MP-LIBS*. El nuevo equipo es más compacto, robusto y con un módulo óptico más accesible que facilita su mantenimiento. Además, a modo de resumen, la máxima energía de entrada a la fibra fue 95 mJ / pulso que junto con una transmisión del 74% permitió alcanzar una energía de salida de 70 mJ / pulso. Esto mejoró el rendimiento del instrumento en términos de energía transmitida a través de la fibra, rango de análisis (hasta 50 m de profundidad) y variedad de muestras susceptibles de ser analizadas (mármoles, cerámica, hormigón, rocas...).

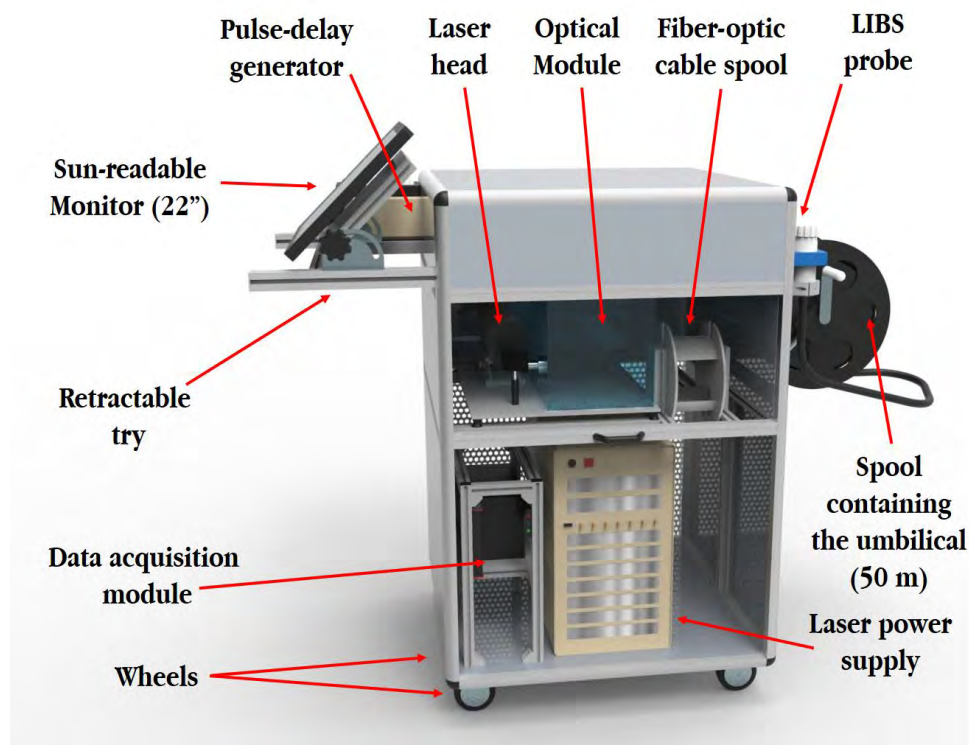
El sistema *AQUALAS 2.0* consta de dos partes muy bien definidas: i) una sonda de muestreo y ii) un módulo principal, interconectadas por medio de un umbilical de 50 metros de longitud. La unidad principal contiene el módulo óptico, donde se realiza el acoplamiento láser-fibra, el módulo de adquisición de datos y la fuente de alimentación del láser. El peso total del equipo ronda los 150 kg y tiene unas dimensiones de 81 x 86 x 126 cm. La Figura 8 muestra una recreación tridimensional del sistema *AQUALAS 2.0* así como de todos sus componentes. Se han eliminado los paneles laterales para visualizar su interior. El instrumento se muestra en modo trabajo, es decir desplegando la bandeja que contiene el monitor y los sistemas de control del láser. Durante el transporte del analizador, esta bandeja permanece oculta en su interior para hacer la estructura más robusta y evitar daños. En la Tabla 3 se recogen todas las características técnicas y estructurales del instrumento.

El equipo se construyó usando perfiles de aluminio de 30 mm, lo que fue de gran ayuda a la hora de integrar los diferentes subsistemas a la estructura del prototipo.



**Tabla 3. Características técnicas y estructurales del analizador subacuático.**

	Módulo principal de análisis
Dimensiones (ancho x largo x alto)	86 x 81 x 126 cm
Peso	150 Kg Aprox.
Longitud del umbilical	50 m
Diámetro de la fibra óptica	600 $\mu\text{m}$
Potencia	2300 W
Láser	Q-Switch Nd:YAG (Brilliant)
Longitud de onda	1064 nm
Frecuencia de repetición	20 Hz
Ancho de pulso	21 ns (regulable entre 7-40 ns)
Energía máxima por pulso láser	400 mJ
Energía máxima de entrada a la fibra óptica	95 mJ (FWHM=21 ns)
Energía máxima de salida a través de la sonda	70 mJ (FWHM=21 ns)



*Figura 8. Recreación tridimensional del analizador desplegado en modo trabajo. Se han eliminado los paneles laterales para mostrar sus componentes principales.*

En la Figura 9 se muestra una secuencia de imágenes tomadas en diferentes etapas del proceso de construcción, desde la estructura básica (Figura 9A) hasta su configuración final (Figura 9F). A lo largo de este capítulo se detallarán los diferentes sistemas y subsistemas integrados en el equipo, en el orden en el que estos intervienen durante el proceso de análisis. Es decir, el módulo óptico donde se produce el acoplamiento láser-fibra, la canalización de la radiación laser y el gas de protección a través del umbilical, la sonda *LIBS* de muestreo y el módulo de adquisición de datos, donde se procesará la información analítica procedente del plasma.

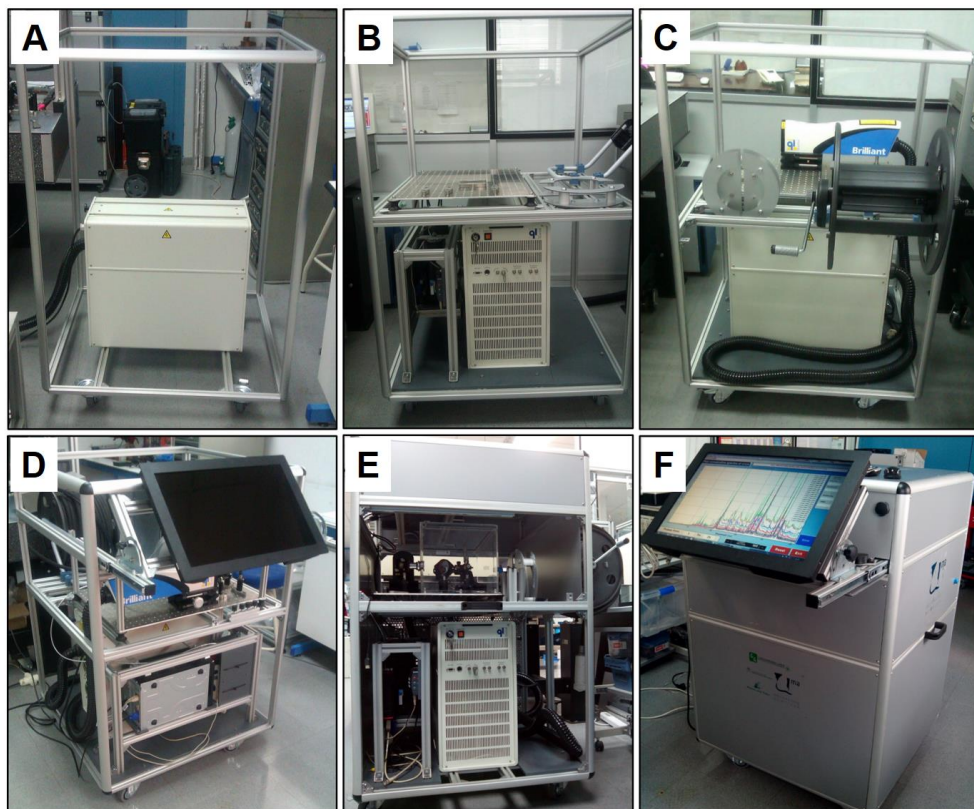
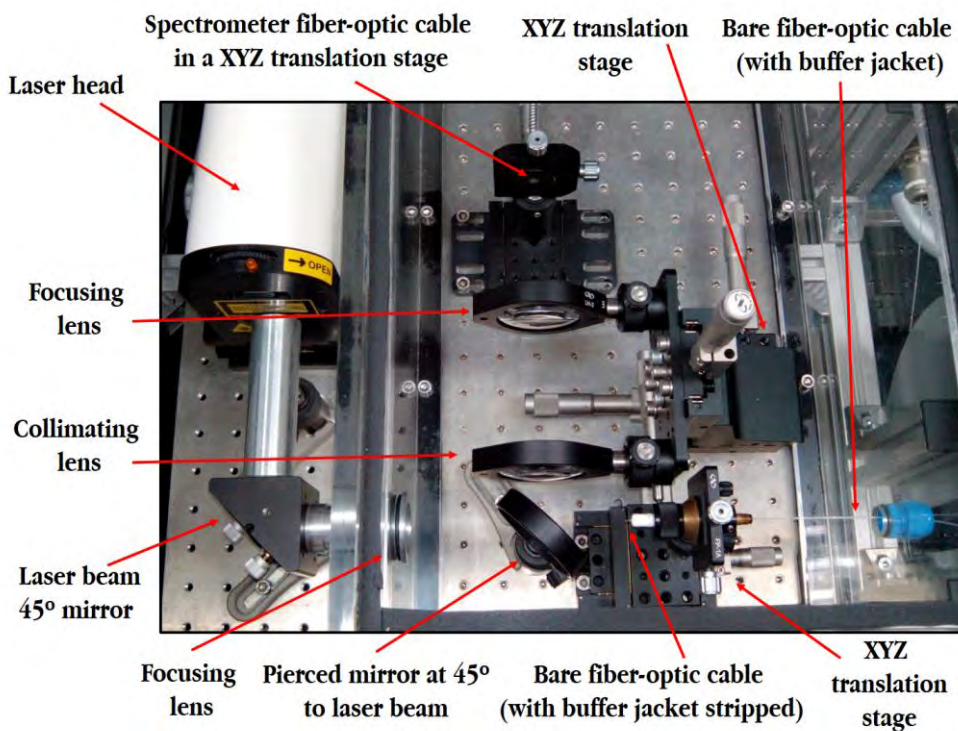


Figura 9. Evolución del analizador subacuático durante su construcción. Se muestra su aspecto tras añadir: A) estructura básica, B) tablero óptico y módulo de adquisición de datos, C) cabeza láser y soporte para umbilical, D) monitor principal y umbilical, E) módulo óptico y F) analizador final.

### 3.2. Módulo óptico

El módulo óptico es la parte más importante, el corazón del instrumento, donde se produce el acoplamiento láser-fibra. En la Figura 10 se muestra una fotografía del módulo óptico en la que se detallan todos sus componentes. Inicialmente, el diseño de este módulo se realizó sobre una mesa óptica de laboratorio para poder optimizar correctamente tanto el enfoque de la radiación láser en la fibra óptica como la colección de luz procedente del plasma formado en la muestra. Posteriormente, tanto la cabeza del láser como el resto de componentes ópticos se fijaron en un tablero óptico de aluminio de dimensiones más reducidas (44 x 66 x 0.4 cm; con taladros M6 cada 2.5 cm). A continuación, dicho tablero se integró en la estructura de la unidad principal. Para reducir al máximo las vibraciones del tablero, el módulo óptico



*Figura 10. Desglose de todos los componentes que constituyen el módulo óptico.*

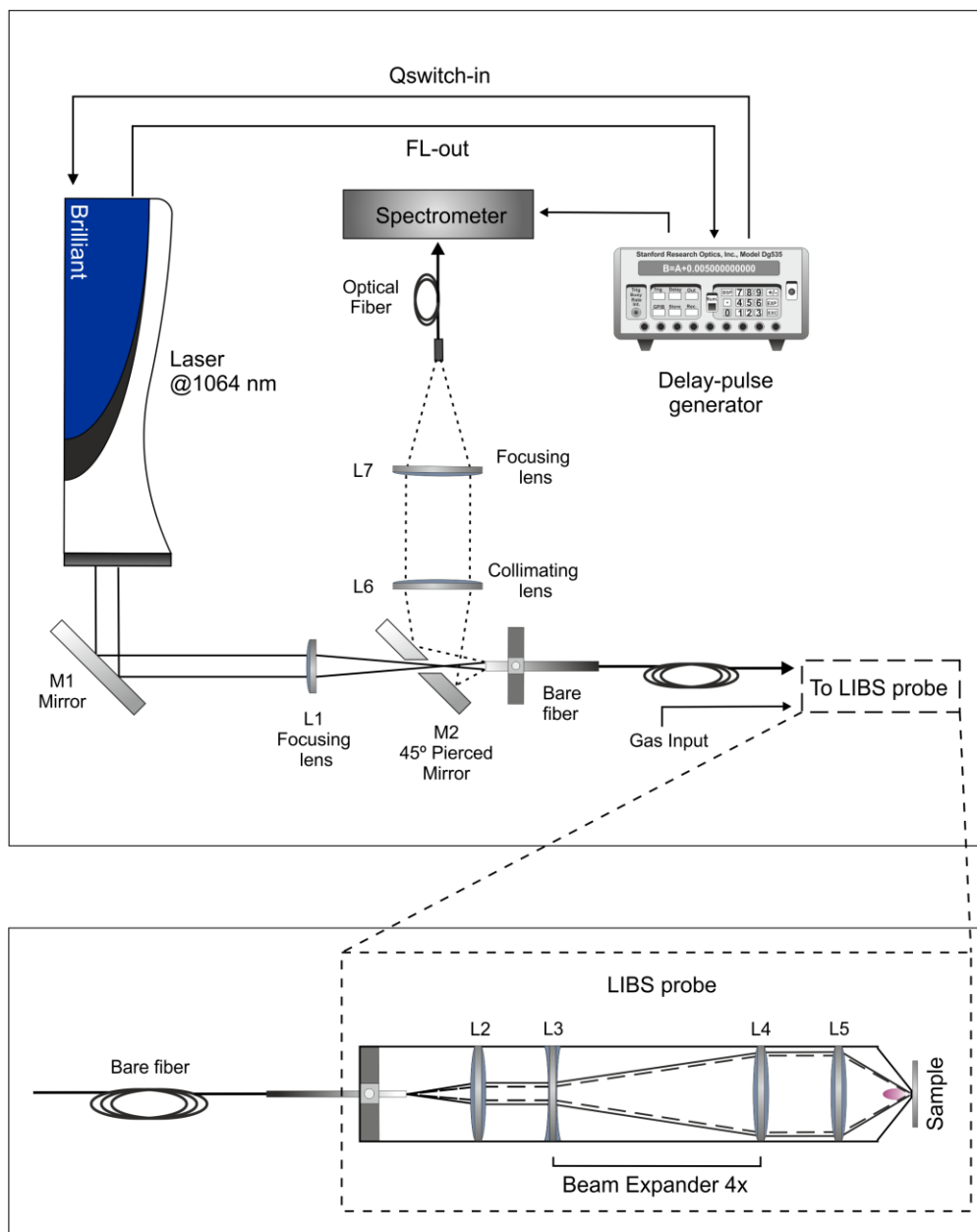


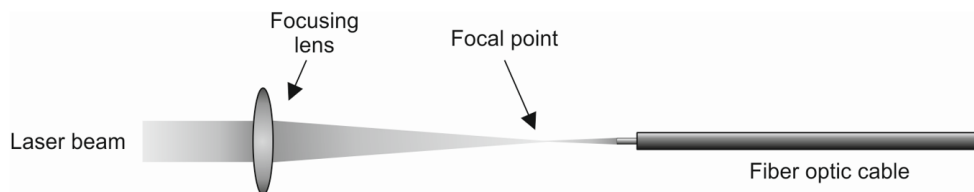
Figura 11. Optical lay-out correspondiente al módulo óptico y a la sonda de análisis.

incorpora un set de 8 *silentblocks*. La cabeza del láser reposa sobre una plataforma regulable en altura, la cual se encuentra anclada al tablero óptico. Por otro lado, la fuente de alimentación del láser, colocada justo debajo del módulo óptico, se fijó directamente a los perfiles de aluminio en la base de la estructura, situándose junto al módulo de adquisición de datos.

En la Figura 11 se ha esquematizado el *optical lay-out* asociado tanto al guiado de la radiación láser hacia el interior del cable de fibra óptica, como a la colección de la luz del plasma que retorna procedente de la muestra con toda la información analítica sobre la misma. Las características de todos los componentes del módulo óptico se detallan en la Tabla 4. En primer lugar, el haz láser es guiado con un espejo reflectante para 1064 nm (M1) hasta una lente planoconvexa (L1) que enfoca la radiación láser sobre el extremo de entrada de una fibra óptica desnuda (55 m longitud; 550  $\mu$ m diámetro; 0.22 N.A.) a través del canal de 4 mm de diámetro de un espejo perforado (M2) orientado a 45° respecto al eje de propagación de la radiación láser y que tiene la misión de coleccionar la luz procedente del plasma generado.

Tabla 4. Características de los componentes ópticos etiquetados en la Figura 11.

Fiber launch optics enclosure			
Component	Diameter (mm)	Focal length (mm)	Features
L1	25.4	100	UVFS bi/cx lens AR/AR 1064 nm
L2	25.4	25	UVFS bi/cx lens AR/AR 1064 nm
L3	25.4	-25	UVFS bi/cv lens AR/AR 1064 nm
L4	25.4	100	UVFS bi/cx lens AR/AR 1064 nm
L5	25.4	25	UVFS bi/cx lens AR/AR 1064 nm
L6	50.8	100	UVFS pl/cx lens
L7	50.8	100	UVFS pl/cx lens
M1	25.4		Mirror High energy R>99 % @1064 nm
M2	50x50x10		45° Pierced mirror (aluminum coated)



*Figura 12. Acoplamiento láser-fibra. Nótese que el punto focal no se encuentra sobre la superficie de la fibra óptica para evitar dañarla.*

El posicionamiento de la fibra óptica es crítico. El correcto alineamiento de la misma será clave para obtener la máxima energía a la salida de la sonda y lograr así las máximas prestaciones del equipo. Igualmente crítico es el pulido de la fibra, ya que si esta posee defectos, el acoplamiento con el láser no será eficiente y podría llegar a romperse. Por otro lado, para minimizar el riesgo de ruptura de la fibra también es recomendable que el láser, a la entrada, esté ligeramente desenfocado. Así se disminuye la irradiancia depositada sobre el extremo de la fibra y se favorece la integridad de la misma. Esto se ha esquematizado en la Figura 12. Una vez introducido en el cable de fibra óptica, el haz láser viaja a lo largo de sus 55 m de longitud hasta la sonda de análisis. En la sonda, la óptica de enfoque está formada por una lente esférica bi-convexa (L2) que colima el haz láser a la salida de la fibra, un sistema de expansión 4X del haz (formado por una lente biconcava (L3) y una lente biconvexa (L4)), y una lente de enfoque del haz láser (L5). La luz del plasma es colectada y guiada a través de la misma fibra óptica para recorrer el camino inverso y llegar al módulo óptico. A la salida de la fibra, la luz del plasma se dirige mediante el espejo perforado (M2) hacia un sistema de colección formado por un par de lentes bi-convexas (L6, L7) que tienen la función de enfocar la luz colectada del plasma sobre una fibra óptica de colección que conecta el módulo óptico con el módulo de adquisición de datos.



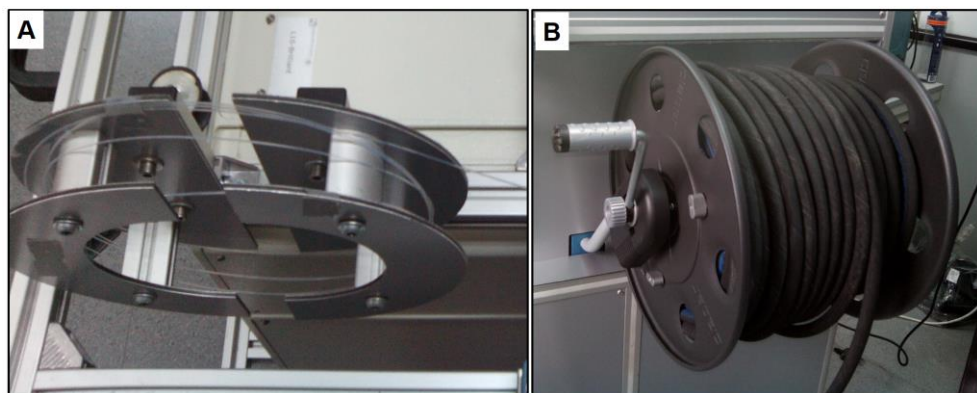


*Figura 13. Módulo óptico instalado en el analizador y protegido por paneles de PVC negro.*

Para evitar los inconvenientes causados por el polvo y por posibles golpes fortuitos, toda la óptica fue protegida con paneles de PVC. Dichos paneles, cada uno de los cuales con un grosor de 50 mm, se encastraron sobre perfiles de aluminio atornillados verticalmente al tablero óptico, como se muestra en la Figura 13.

### **3.3. Fibra óptica, umbilical y suministro del gas de protección**

La fibra óptica utilizada en el analizador tiene un núcleo de  $550\ \mu\text{m}$ , es de sílice y presenta un alto contenido en grupos hidroxilo para minimizar los efectos de la solarización. Este fenómeno consiste en la aparición de defectos atómicos debido a la acción de la radiación UV, lo que provoca una pérdida en la eficacia de la transmisión de la radiación a través de la fibra. El alto contenido en grupos OH evita en gran medida este problema. Tanto el extremo de la fibra anclado en el interior del módulo óptico, como el situado en la sonda de análisis deben estar perfectamente pulidos

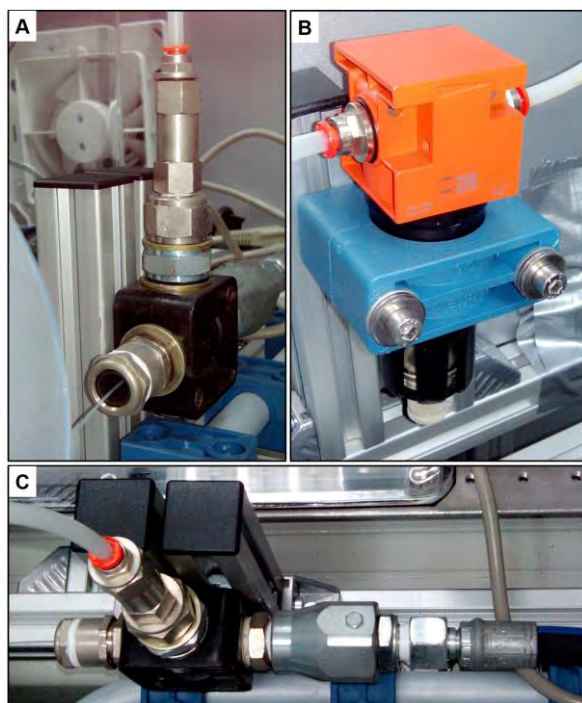


*Figura 14. Estructuras empleadas para el almacenaje de los 55 m de fibra óptica. En A) 5 m de fibra alojados en el interior del equipo, en B) 50 m de fibra óptica en el interior de un umbilical enrollado sobre un soporte accionado por una manivela.*

para evitar una disminución en las prestaciones del equipo. Sin embargo, es inevitable que el extremo de entrada a la fibra se pueda llegar a romper ya sea por un exceso de energía, un mal alineamiento o por degradación de la fibra. Esto significa que ocasionalmente la fibra debe ser cortada y pulida de nuevo, consumiéndose un trozo de fibra cada vez que esto ocurre. Para solventar este inconveniente, en el interior del analizador hay un carrete que almacena 5 m de fibra para garantizar el mantenimiento de la fibra. En la Figura 14A se muestra el almacenaje de los 5 m extra alojados en el interior del equipo. Los otros 50 m se canalizan a través de un umbilical (una manguera hidráulica con un calibre de 5/15", conexiones de acero inoxidable en cada extremo y capaz de soportar hasta 350 bares de presión) que se enrolla en un soporte en el exterior del equipo y que facilita el despliegue de la sonda. La Figura 14B muestra un detalle fotográfico del umbilical, el cual funciona además como canalización para el gas de protección utilizado durante los análisis bajo agua, cuya función principal es la de evacuar el agua de la superficie de la muestra y evitar la entrada de agua en el interior de la sonda de análisis. La entrada del gas de protección en el sistema se realiza a través de la interfase mostrada en la Figura 15A. En este punto, el gas de protección llega a través de un tubo de 4 mm de diámetro interno que se encuentra unido a una válvula anti-retorno mediante un racor de ajuste rápido.



El gas se dirige hacia el umbilical, ya que la entrada de la fibra óptica a la interfase se encuentra sellada. Para ello, se hizo pasar la fibra por un orificio (diámetro aproximado de  $800\ \mu\text{m}$ ) practicado en el centro tanto de una lámina circular metálica como de otra lámina de caucho. Al enroscar la pieza exterior sobre la lámina de caucho, el orificio de esta se cierra en torno a la fibra óptica y evita la salida de gas a través del mismo. Antes de entrar en el umbilical, el gas se hace pasar a través del filtro mostrado en la Figura 15B. En el caso concreto del aire atmosférico, dicho filtro decanta el 80 % del agua presente en el aire. Si el umbilical se anclara directamente a la interfase, el giro producido al mover la manivela para enrollarlo o desenrollarlo generaría nudos en el mismo. Para evitar esto, es indispensable que este extremo permita el libre giro. Con este propósito se introdujo una rótula giratoria entre la interfase y el umbilical, como puede verse en la Figura 15C.



*Figura 15. A) Interfase para la entrada de gases, B) filtro antihumedad y C) rótula giratoria situada entre la interfase para la entrada de gases y el umbilical de 50 m.*

### 3.4. Sonda LIBS sumergible

En las secciones anteriores se ha explicado cómo se produce el acoplamiento láser-fibra así como la canalización a través del umbilical tanto de la fibra óptica como del gas de protección. En este apartado se describirán los detalles de la sonda de análisis.

La sonda sumergible contiene la óptica necesaria para enfocar la radiación láser sobre la superficie de la muestra en un *spot* de  $400\ \mu\text{m}$  de diámetro. Las características de los diferentes componentes ópticos que componen la sonda se encuentran resumidos en la Tabla 4. Además, el *optical lay-out* ha sido descrito anteriormente en la sección 3.2. *Módulo óptico* (ver Figura 11).

En la Figura 16 se muestra una deconstrucción de la sonda LIBS. En la Figura 16A

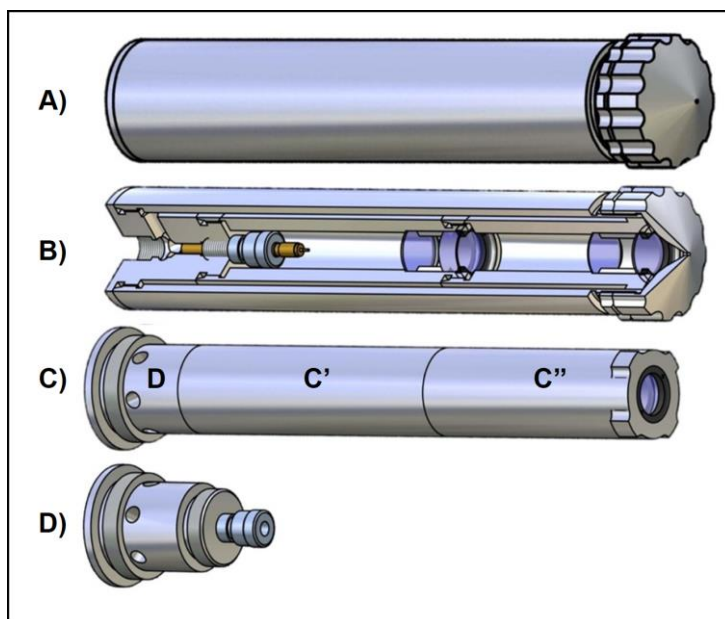


Figura 16. Sonda LIBS. A) Carcasa exterior, B) visión de la óptica alojada en el interior, C) sonda sin carcasa, C') cilindro donde se aloja el expansor de haz 4X, C'') cilindro donde se aloja la óptica de enfoque, D) parte trasera con triple función: atornillar la sonda al umbilical, permitir la entrada del gas de protección a través de sus orificios y posicionar la fibra óptica en el interior de la sonda.

Imagen cortesía del Taller de Mecanizado (Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación) de la UMA.

se puede observar la carcasa externa de la sonda. Como se puede ver, la sonda termina en una boquilla de forma cónica con 2 mm de diámetro en el extremo de salida, la cual se apoyará sobre la muestra durante el análisis. Dicho cono permite ajustar la distancia lente-muestra para optimizar el enfoque de la radiación láser sobre la superficie de la muestra. La posición del cono se fija mediante una contra-tuerca para evitar que se desplace durante el análisis. Al hacer un corte longitudinal de la sonda (Figura 16B) se puede apreciar cómo se sitúan todos los elementos en su interior. En la Figura 17 se muestra un mayor detalle de estos componentes. En la Figura 16C se representa la sonda sin la carcasa exterior, compuesta por las piezas D, C' y C'', que se enroscan entre sí. En el interior de la sonda se aloja el sistema de anclaje de la fibra óptica (D) así como el sistema óptico formado por el sistema expensor de haz (C') y la óptica de enfoque (C''). El sistema de anclaje de la fibra óptica (D) tiene dos funciones: fijar la fibra óptica y canalizar el flujo de gas procedente del umbilical. Las funciones principales de este flujo de gas son, en primer lugar, evacuar el agua de la superficie de la muestra para crear una interfase sólido-aire sobre la superficie de la muestra sumergida y, en segundo lugar, evitar la entrada

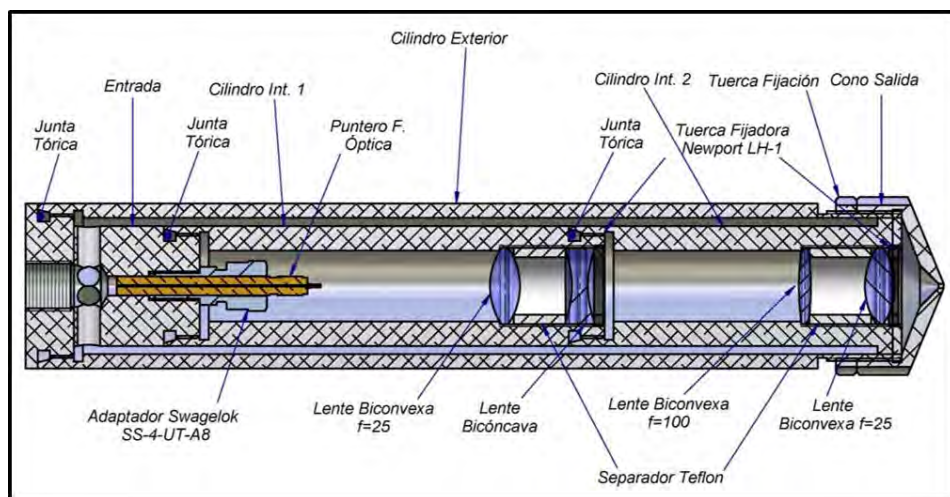


Figura 17. Detalle de las partes que componen la sonda LIBS. Imagen cortesía del Taller de Mecanizado (Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación) de la UMA.

de agua en el interior de la sonda. Esto permite el análisis de muestras situadas hasta 50 m de profundidad. Hay que resaltar que el flujo de gas circula a través del espacio que existe entre la carcasa externa y los cilindros internos para dirigirse a la salida de la sonda, donde es canalizado por el cono hacia su orificio central de 2 mm de diámetro. Por otra parte, tal y como se muestra en el *optical lay-out* de la Figura 11, la luz del plasma es colectada y guiada a través de la misma fibra óptica para recorrer el camino inverso hasta llegar al módulo óptico.

### 3.5. Módulo de adquisición de datos y visualización de resultados

Si anteriormente se comparó el módulo óptico con el corazón del analizador, es posible continuar con esta analogía anatómica y equiparar el módulo de adquisición de datos con el cerebro del instrumento.

La luz del plasma, colectada y guiada a través de la misma fibra óptica para recorrer el camino inverso y llegar al módulo óptico, es enfocada mediante un sistema de dos lentes sobre una fibra óptica de colección que conecta el módulo óptico con el módulo de adquisición de datos (ver Figura 11). En la Figura 18 se presentan las distintas partes que componen el módulo de adquisición de datos. El espectrómetro instalado en este módulo, mostrado en la Figura 18A, es un Czerny-Turner cruzado con una red holográfica de difracción de 1200 líneas / mm (Avantes, modelo AvaSpec-2014-USB2), lo que proporciona una resolución espectral de 0.1-0.2 nm/pixel en el rango entre 300 y 550 nm. Este espectrómetro recoge la luz procedente de la muestra para que el ordenador la procese y transforme en su correspondiente espectro *LIBS* mediante el *software* correspondiente. En cuanto a la visualización de los resultados, la información es enviada a un convertidor de vídeo que puede verse en la Figura 18B y que es el encargado de simultanear la señal de video en dos monitores: el principal y el sumergible. Por su parte, el monitor sumergible permite al buzo la monitorización de los resultados a tiempo real.

En la Figura 18C se puede apreciar cómo quedan ensamblados todos los

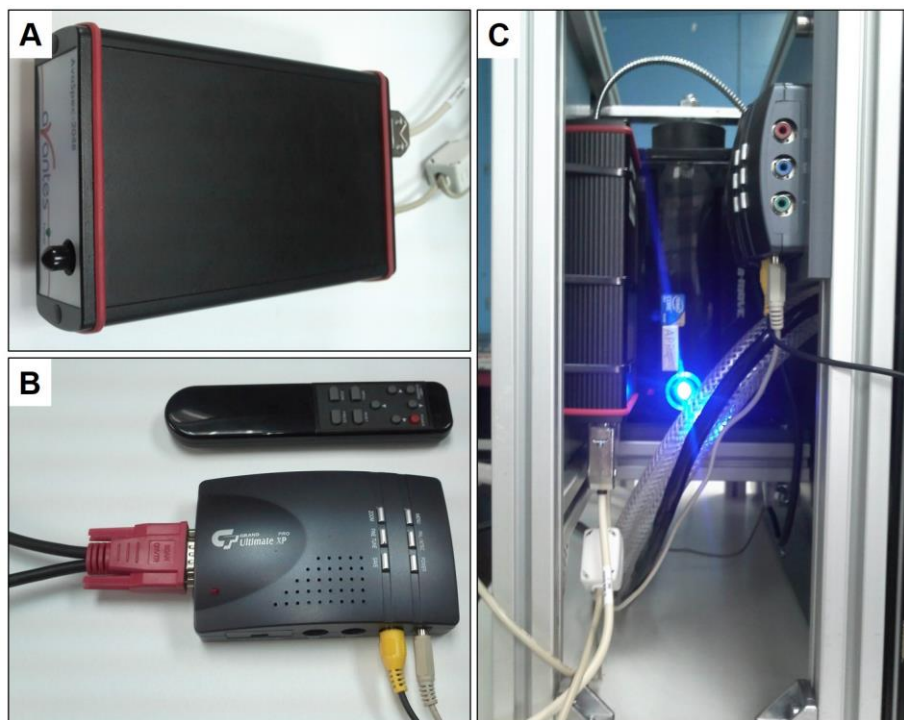


Figura 18. Módulo de adquisición de datos. En A) y B) se muestran, respectivamente, el espectrómetro y el convertidor de vídeo incluidos en este módulo. En C) vista frontal del módulo con todos los componentes integrados en su interior: espectrómetro, convertidor de vídeo y ordenador.

componentes conjuntamente. Dichos componentes se encastraron en piezas de PVC construidas a medida que se fijaron posteriormente a la estructura de perfiles de aluminio. Todos los subsistemas electrónicos instalados en el instrumento, es decir, fuente de alimentación láser, ordenador, espectrómetro, convertidor de video, monitor y sistemas de ventilación, se encienden simultáneamente al presionar un interruptor situado en la clavija del cable de alimentación principal. En la parte frontal del equipo se encuentran el monitor principal de 22", la consola para fijar los parámetros internos del láser y un generador de pulsos y retrasos (*Stanford Research Systems* modelo DG535) usado para sincronizar y controlar externamente el momento de disparo. Dichos elementos se anclaron a una plataforma que permite introducir,



mediante unas guías deslizantes, todos estos elementos en el interior del equipo y poder transportarlos con total seguridad. En la Figura 19A se observa la parte frontal del instrumento plegada, mientras que en la Figura 19B se muestra desplegada en modo de trabajo. Los resultados se muestran simultáneamente en el monitor principal de 22" y en el monitor sumergible que porta el buzo durante el análisis. En la Figura 20A aparece el monitor sumergible en el interior de un tanque de agua, mientras que en la Figura 20B se ha fotografiado dicho monitor al ser observado por el buzo durante una campaña de medida en un entorno real. Este monitor es comercial, consta de una pantalla LCD de 5.6" y el alcance de su cable sumergible es de 42 m.

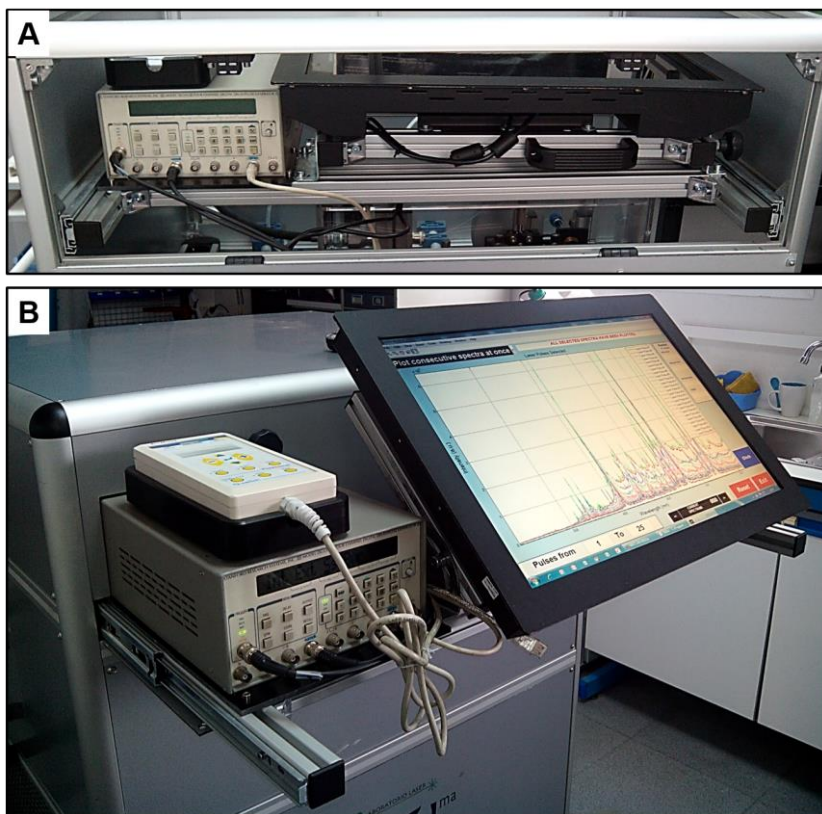
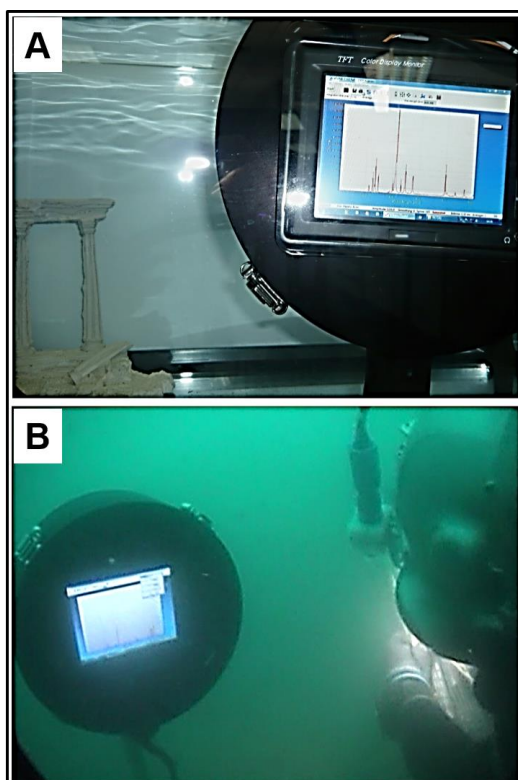


Figura 19. Monitor principal y elementos de control del analizador en dos disposiciones distintas: A) Plegado para su transporte en el interior del instrumento y B) desplegados para su uso.



*Figura 20. Monitor sumergible trabajando: A) sumergido en el interior de un tanque de agua en el laboratorio y B) a 30 m de profundidad durante una campaña de medida en un entorno real.*

### **3.6. Módulo auxiliar**

El analizador subacuático dispone de total autonomía energética para análisis de campo. Para ello se construyó un módulo auxiliar que aporta tanto el suministro de energía como el flujo de aire que requiere el análisis bajo agua. Este módulo incluye un compresor de aire (capaz de proporcionar hasta 8 bares de presión), un generador eléctrico (3500 W y 7 h de autonomía) y un Sistema de Alimentación Ininterrumpida (SAI). Si se desea una información más detallada sobre este módulo auxiliar se remite al lector al *Capítulo 2* de esta memoria.

#### 4. Caracterización química bajo agua de objetos cerámicos

El efecto del agua de mar en materiales sumergidos produce típicamente la deposición de material sedimentario sobre la superficie de la muestra. En el caso de metales este efecto es más severo, produciendo incluso la oxidación del objeto. En arqueología submarina, los objetos deben ser inspeccionados *in-situ*, especialmente aquellos materiales que presentan un elevado grado de oxidación superficial. Los materiales cerámicos (por ejemplo ánforas) descubiertos en yacimientos arqueológicos suelen aparecer cubiertos por varios tipos de depósitos: calcáreos y ferrosos. Con el objetivo de demostrar la capacidad del nuevo equipo para la caracterización química bajo agua de objetos cerámicos, se analizaron en el laboratorio varias muestras que presentaban estos dos tipos de depósitos. Para simular condiciones reales, las muestras se sumergieron en un tanque de agua. En la Figura 21 se muestran los espectros *LIBS* obtenidos en cada caso. Los depósitos calcáreos suelen aparecer como una capa blanca heterogénea de unos pocos milímetros de espesor. Su huella espectral corresponde a Ca, Mg y trazas de Sr. Hay que mencionar que tanto Mg y Sr suelen sustituir al Ca en las estructuras de carbonato cálcico. Las líneas de emisión más intensas de Fe y Sr se detectaron alrededor de 405 nm lo que indica que esta región espectral podría ser utilizada para la detección de bajas concentraciones de estos elementos. Por otro lado, la concreción de hierro presenta además otros elementos minoritarios como Ca y Mg, atribuidos a la deposición de material sedimentario sobre la superficie oxidada del material. Además, debido a la heterogeneidad y porosidad de estos materiales, se observó un aumento en la fluctuación pulso a pulso de la señal medida.

En el caso de las cerámicas, la porosidad intrínseca que presenta este tipo de material favorece la entrada e intercalación de agua en su estructura. En el presente prototipo, el umbilical canaliza el suministro de gas en la sonda para retirar el agua de la superficie del material y crear una interfase gas-muestra que mejora la eficiencia de ablación. En la Figura 22, se presenta la influencia de la presión de aire sobre la señal *LIBS* de la muestra cerámica.  $\Delta P$  es el diferencial de presiones entre el interior de la



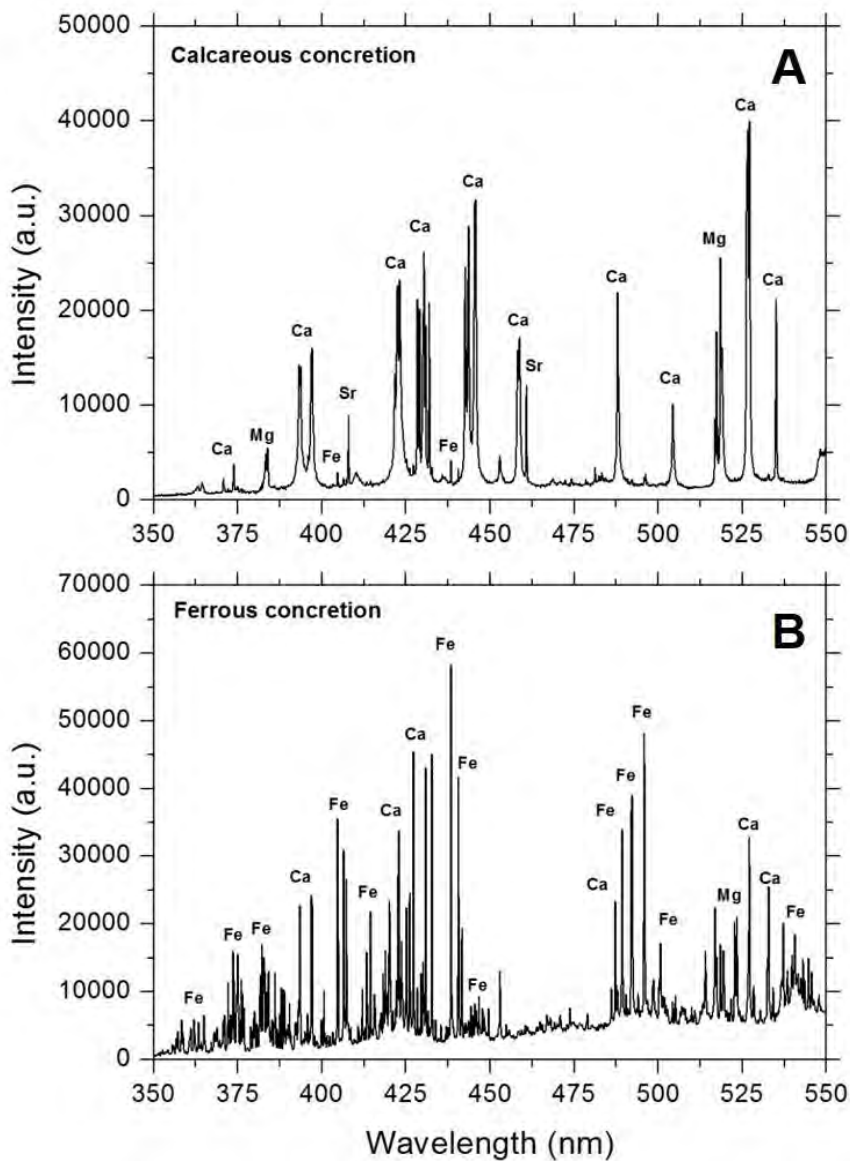


Figura 21. Espectros LIBS de A) depósito calcáreo y B) concreción de hierro, ambos pertenecientes a una pieza cerámica procedente de un yacimiento arqueológico. Aparecen etiquetadas las principales líneas de emisión.

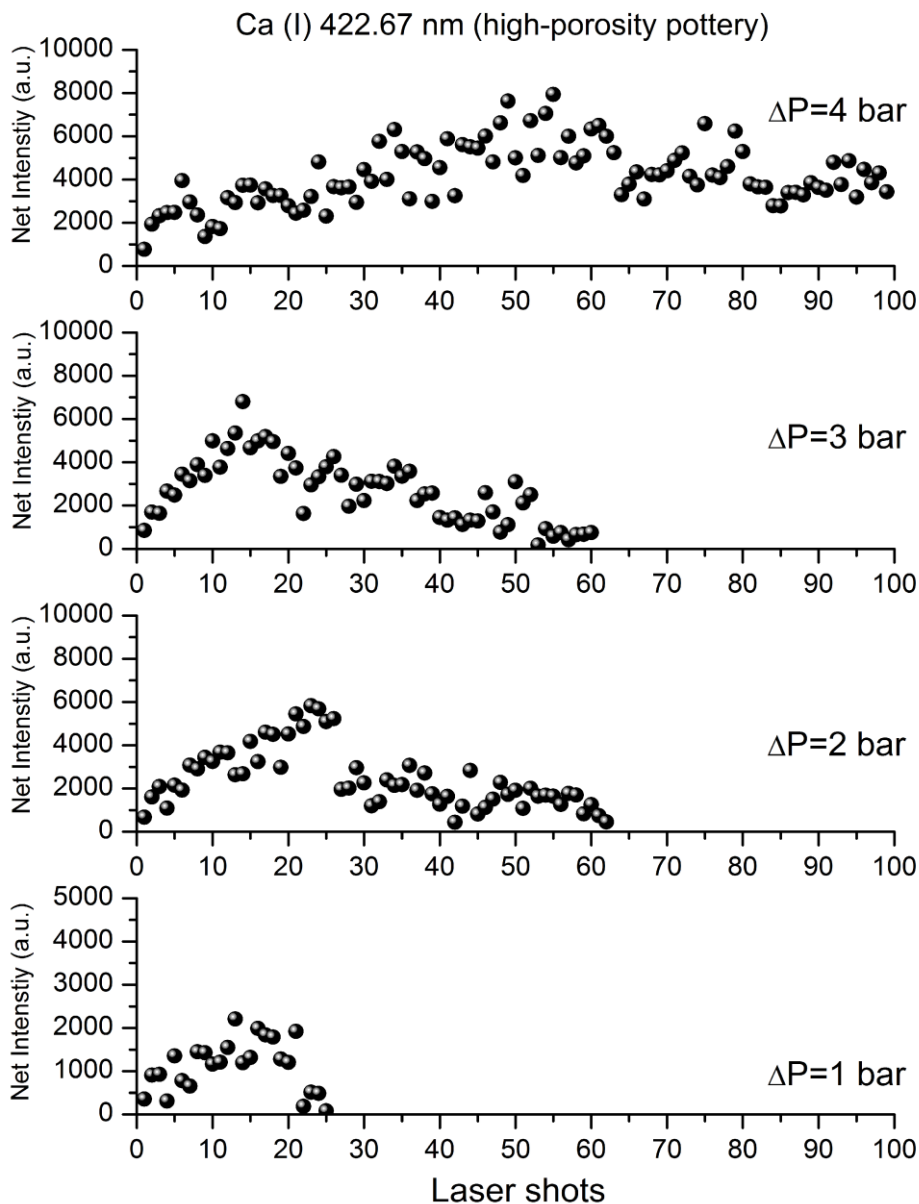


Figura 22. Influencia de la presión de aire sobre señal LIBS de Ca (I) a 422.67 en una cerámica sumergida.  $\Delta P$  es el diferencial de presiones entre el interior y el exterior de la sonda LIBS.

sonda y el agua. En este experimento,  $\Delta P$  se fijó en 1 bar para proteger la óptica del equipo durante el análisis. Este diferencial de presiones no debe ser nunca inferior a 1 para evitar la entrada de agua en la sonda. Como se observa en la gráfica, mientras que a 1 bar la señal de Ca desaparece después de 25 pulsos láser, al aumentar  $\Delta P$  hasta 2 y 3 bares la intensidad de la línea de emisión desaparece después de casi 60 pulsos. Sin embargo, en el caso de  $\Delta P = 4$  bar, la señal se mantiene durante mucho más tiempo. Esto se debe a que, a mayores valores de  $\Delta P$ , las moléculas de agua son evacuadas más eficientemente, facilitando el análisis y, consecuentemente, el aumento de la señal *LIBS*. Con el objetivo de mejorar la caracterización química de materiales cerámicos durante una campaña de medida en un entorno real, el diferencial de presiones debe fijarse a su máximo valor, es decir 5 bares.

## 5. Patente

El analizador subacuático que se ha presentado en este capítulo se encuentra protegido por una patente nacional. Dicha patente, con el título *Sistema portátil de espectroscopía de plasmas inducidos por láser para análisis de sólidos sumergidos en líquidos*, fue solicitada en abril de 2013 (nº de solicitud P201300359) y aprobada en mayo de 2015 (nº de publicación ES 2 443 034 B2). En esta invención figura como titular la Universidad de Málaga y como inventores J. J. Laserna, F. J. Fortes, S. Guirado y V. Lazic. En la Figura 23 se muestra la primera página de esta patente, la cual ha sido concedida tras superar el examen previo.



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 443 034**

21) Número de solicitud: 201300359

51) Int. Cl.:

G01N 21/71 (2006.01)

G01N 21/25 (2006.01)

12)

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22) Fecha de presentación:

15.04.2013

43) Fecha de publicación de la solicitud:

17.02.2014

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

16.07.2014

Fecha de la concesión:

14.05.2015

45) Fecha de publicación de la concesión:

22.05.2015

73) Titular/es:

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA (100.0%)  
Avda. Cervantes 2  
29071 Málaga (Málaga) ES

72) Inventor/es:

LASERNA VÁZQUEZ, José Javier;  
FORTES ROMÁN, Francisco Javier;  
GUIRADO GUTIÉRREZ, Salvador y  
LAZIC, Violeta

54) Título: **Sistema portátil de espectroscopia de plasmas inducidos por láser para análisis de sólidos sumergidos en líquidos**

57) Resumen:

La presente invención se refiere a un sistema de espectroscopia de plasmas inducidos por láser basado en el guiado de trenes de multi-pulsos láser a través de fibra óptica y especialmente apropiado para al análisis de sólidos sumergidos en líquidos. El instrumento se fundamenta en la generación de este tren de multi-pulsos mediante la modificación de los parámetros temporales implicados entre el disparo láser y el crecimiento de la fluorescencia del medio activo. De este modo, se observa un aumento del ancho temporal de cada pulso láser, lo que posibilita la introducción de altas dosis de radiación láser a través de una fibra óptica. Como consecuencia, se incrementa el rango de materiales que se pueden analizar y, por tanto, el número de aplicaciones del instrumento. La presente invención comprende un umbilical de 50 metros de longitud, para el análisis remoto de materiales, conectado con una sonda manual de muestreo.

B)

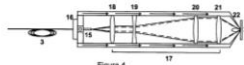


Figura 4

ES 2 443 034 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

*Figura 23. Patente nacional, con nº de publicación ES 2 443 034 B2, por la que se protege el analizador subacuático construido en el Laboratorio Láser de la Universidad de Málaga.*

## 6. Conclusiones

En el presente capítulo se ha demostrado que es posible fusionar las ventajas de la excitación multi-pulso con las posibilidades que ofrece el guiado de la radiación láser a través de fibra óptica, especialmente en lo que se refiere al análisis por LIBS de sólidos sumergidos. Tras optimizar las condiciones de irradiancia seleccionando el voltaje adecuado para la *flash-lamp* (1250 V) y el mejor valor para el *Q-switch delay* ( $114 \mu\text{s}$ ), fue posible introducir hasta 95 mJ / pulso en una fibra óptica trabajando con un ancho temporal de 21 ns para el pulso láser en MP-LIBS. Esto permite transportar altas dosis de energía a través de decenas de metros de fibra manteniendo, en el extremo opuesto de la fibra, una energía más que suficiente para llevar a cabo el análisis de muestras difíciles de ablacionar tales como cerámica, mármol, hueso o minerales. El hecho de poder obtener la composición química de este tipo de muestras es de especial importancia por su relevancia tanto arqueológica como geológica.

Para poder aprovechar estas ventajas en el análisis de sólidos sumergidos en un entorno real, se diseñó y construyó un instrumento remoto basado en esta tecnología. Cada una de las partes de este instrumento ha sido descrita con detalle en el presente capítulo con especial atención al módulo óptico, la fibra óptica, la sonda sumergible y el módulo de adquisición de datos.

En este punto, se ha desarrollado y patentado una herramienta que, no solo es capaz de analizar sólidos bajo agua, sino que lo hace con todas las ventajas que ofrece el empleo de un tren de multi-pulsos en el análisis mediante LIBS.

## 7. Referencias

1. R.E. Neuhauser, U. Panne, R. Niessner, *Utilization of fiber optics for remote sensing by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS)*, Appl. Spectrosc. 54 (2000) 923-927.

2. D.A. Cremers, J.E. Barefield II, A.C. Koskelo, *Remote elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic cable*, Appl. Spectrosc. 49 (1995) 857-860.
3. G.A. Theriault, S. Bodensteiner, S.H. Lieberman, *A real-time fiber-optic LIBS probe for the in situ delineation of metals in soils*, Field Anal. Chem. Technol. 2 (1998) 117-125.
4. B. Bousquet, G. Travaillé, A. Isma  l, L. Canioni, K. Michel-Le Pierrès, E. Brasseur, S. Roy, I. le Hecho, M. Larregieu, S. Tellier, M. Potin-Gautier, T. Boriachon, P. Wazen, A. Diard, S. Belbèze, *Development of a mobile system based on laser-induced breakdown spectroscopy and dedicated to in situ analysis of polluted soils*, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 1085-1090.
5. A.I. Whitehouse, J. Young, I.M. Botheroyd, S. Lawson, C.P. Evans, J. Wright, *Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 821-830.
6. M. Saeki, A. Iwanade, C. Ito, I. Wakaida, B. Thornton, T. Sakka, H. Ohba, *Development of a fiber-coupled laser-induced breakdown spectroscopy instrument for analysis of underwater debris in a nuclear reactor core*, J. Nucl. Sci. Technol. 51 (2014) 930-938.
7. A.K. Rai, H. Zhang, F.Y. Yueh, J.P. Singh, A. Weisburg, *Parametric study of a fiber optic laser-induced breakdown spectroscopy probe for analysis of aluminum alloys*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 2371-2383.
8. S. Georgiou, D. Anglos, C. Fotakis, *Photons in the service of our past: lasers in the preservation of cultural heritage*, Contemp. Phys. 49 (2008) 1-27.
9. S. Guirado, F.J. Fortes, V. Lazic, J.J. Laserna, *Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea*, Spectrochim. Acta Part B. 74-75 (2012) 137-143.
10. R. Sattmann, V. Sturm, R. Noll, *Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd: YAG laser pulses*, J. Phys. D 28 (1995) 2181-2187.

11. G. Galbács, V. Budavári, Z. Geretovszky, *Multi-pulse laser-induced plasma spectroscopy using a single laser source and a compact spectrometer*, J Anal. At. Spectrom. 20 (2005) 974-980.
12. L.M. Cabalín, A. González, V. Lazic, J.J. Laserna, *Deep ablation and depth profiling by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) employing multi-pulse laser excitation: application to galvanized steel*, Appl. Spectrosc. 65 (2011) 797-805.
13. S. Guirado, F.J. Fortes, L.M. Cabalín, J.J. Laserna, *Effect of pulse duration in multi-pulse excitation of silicon in laser-induced breakdown spectroscopy*, Appl. Spectrosc. 68 (2014) 1060-1066.
14. S. Guirado, F.J. Fortes, J.J. Laserna, *Elemental analysis of materials in an underwater archeological shipwreck using a novel remote laser-induced breakdown spectroscopy system*, Talanta 137 (2015) 182-188.
15. UNESCO, *Convention on the protection of the underwater cultural heritage*, Paris, 2001.
16. E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, N. Omenetto, I. Gornushkin, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: a complex route to quantitative analysis*, in A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (Eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
17. G. Galbács, N. Jedlinszki, K. Herrera, N. Omenetto, B.W. Smith, and J.D. Winefordner, *A study of ablation, spatial, and temporal characteristics of laser-induced plasmas generated by multiple collinear pulses*, Appl. Spectrosc. 64 (2010) 161-172.
18. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, D. Bruno, R. Gaudiuso, O. De Pascale, *Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples*, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 805-816.







# *Capítulo 5*



## **ANÁLISIS ELEMENTAL DE MATERIALES EN UN YACIMIENTO ARQUEOLÓGICO SUBACUÁTICO MEDIANTE UN NUEVO INSTRUMENTO REMOTO BASADO EN LA ESPECTROSCOPIA DE PLASMAS INDUCIDOS POR LÁSER**

### **1. Introducción**

El fondo marino ha sido testigo del hundimiento de trozos de la Historia a lo largo del tiempo. Se ha comportado como un gran baúl, lleno de información, donde han ido cayendo restos de cada una de las civilizaciones que se han aventurado a viajar a través de mares y océanos con fines principalmente comerciales o bélicos. Hasta ahora, la única forma de abrir ese baúl ha sido romper su cerradura, es decir, arrancar del contexto histórico de su yacimiento aquellos objetos considerados de interés cuyo tamaño lo permitiese. Esto limita la información que podemos extraer de un yacimiento. Así, por ejemplo, si encontramos un astrolabio y lo extraemos para estudiarlo, podría perderse la información referente a dónde se situaba el cuarto de oficiales del barco investigado puesto que, posiblemente, dicha estancia estuviese situada muy cerca de donde fue encontrado este instrumento de navegación.

La arqueología subacuática adquiere una gran importancia a la hora de estudiar la tecnología, el origen y la evolución de las civilizaciones. La información química extraída de las materias primas que fueron usadas en épocas pasadas y el

conocimiento de la tecnología que se empleaba para fabricar aquellos objetos encontrados en un yacimiento ofrecen una valiosa información para conocer mejor los acontecimientos históricos. El Mar Mediterráneo es rico en yacimientos arqueológicos debido a las tormentas, accidentes y batallas navales de las que ha sido escenario a lo largo de la Historia. Sólo en el sur de España hay varios cientos de yacimientos subacuáticos localizados y distribuidos a lo largo de la costa de Andalucía.<sup>2, 3</sup> Estos yacimientos arqueológicos son dinámicos y susceptibles a cambios debido al medio marino, de tal manera que los artefactos y las estructuras pueden ser descubiertos bajo capas de sedimentos, químicamente alterados o incluso destruidos debido a las severas condiciones del fondo marino. El descubrimiento de ánforas y cañones en su contexto arqueológico podría indicar la edad y la nacionalidad del pecio. Por ello, a menos que exista riesgo de ser destruido ya sea por causas naturales o por la acción del hombre, la recomendación de la UNESCO es preservarlo en su entorno natural.<sup>4</sup> El valor histórico y cultural, así como el impacto económico de estos descubrimientos, justifican la existencia de mecanismos de control que ayuden a preservar el Patrimonio Cultural.

Tal y como se ha explicado en capítulos anteriores, la espectroscopía de plasmas inducidos por láser (*LIBS*) ofrece una solución a este problema.<sup>5</sup> En los últimos años, *LIBS*<sup>6-8</sup> ha sido reconocida como una técnica analítica de gran potencial para su uso en aplicaciones arqueológicas.<sup>9-12</sup> Además, el desarrollo de la instrumentación *LIBS* portátil permite el análisis de materiales en prácticamente cualquier entorno real y bajo condiciones extremas.<sup>13</sup> En este capítulo se describirá la campaña de medida realizada en el pecio del “*Bucentaure*”, hundido en Cádiz el 23 Octubre 1805, utilizando el nuevo equipo desarrollado en el laboratorio láser de la Universidad de Málaga (ver *Capítulo 4*).<sup>14</sup> Tal y como se ha descrito, el sistema *AQUALAS 2.0* permite caracterizar e identificar materiales arqueológicos en su propio contexto subacuático. Esta es la primera vez que una técnica analítica de análisis elemental es capaz de realizar un análisis *in-situ* en un yacimiento arqueológico subacuático real.

## **2. Resultados y discusión**

Con el objetivo de demostrar las capacidades del nuevo sistema, se organizó una campaña de medida en un yacimiento arqueológico real en la Bahía de Cádiz. Esta localización fue escogida por la multitud de yacimientos presentes en sus costas. La campaña se realizó del 9 al 11 de Julio de 2012, estando compuesto el equipo de trabajo por los miembros del Laboratorio Láser de la Universidad de Málaga, un grupo de arqueólogos del Centro de Arqueología Subacuática (CAS), buzos profesionales y el personal técnico de apoyo del barco remolcador “Obama”. En la Figura 1 se muestra una fotografía de los participantes en la campaña. Los trabajos se planificaron en colaboración con el CAS para estudiar uno de los navíos más importantes que se encuentran hundidos en las costas andaluzas: El “Bucentaure”.



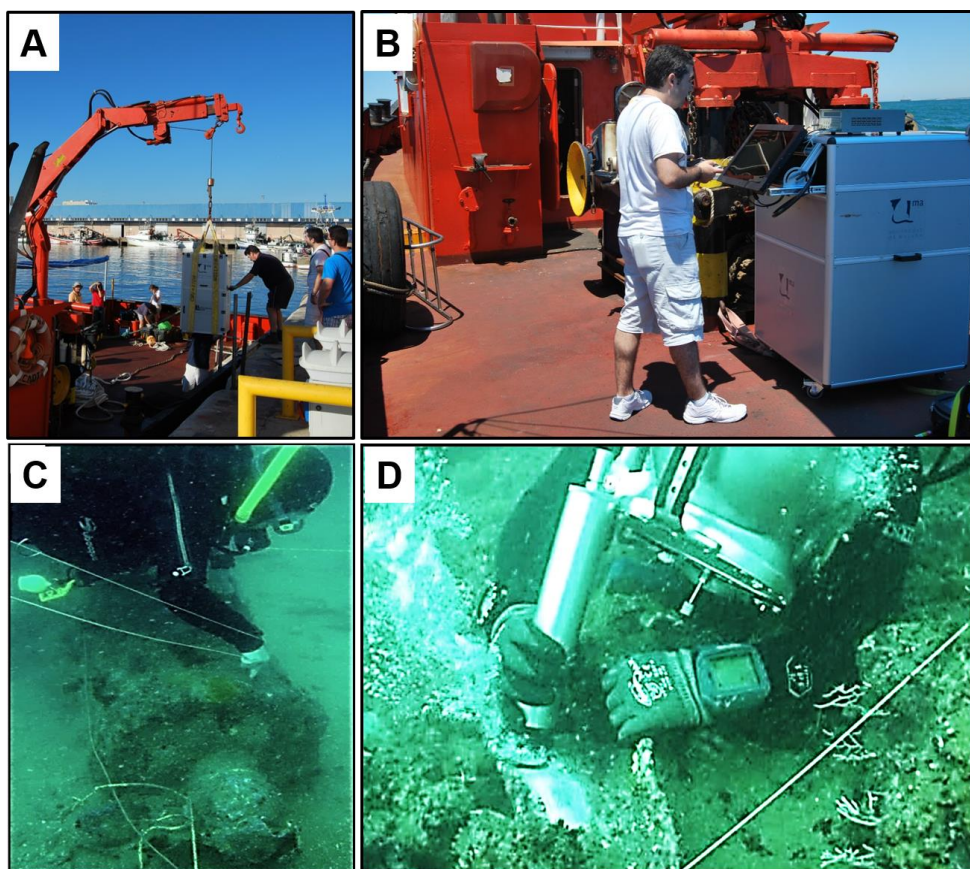
*Figura 1. Equipo multi-disciplinar que participó en la campaña de medida: miembros del CAS (Carmen García, Milagros Alzaga, Josefa Martí y Nuria E. Rodríguez), investigadores de la UMA (J.J. Laserna, F.J. Fortes y S. Guirado), buzos profesionales (I. Entralla y L. Pellejero) y el personal técnico de apoyo del remolcador “Obama”.*



Figura 2. Recreación pictórica del navío “Bucentaure”. Fuente: [www.naval-art.com](http://www.naval-art.com).

La Figura 2 ilustra una recreación pictórica del navío *Bucentaure*, el buque insignia de la flota franco-española durante la batalla de Trafalgar (1805) y fue descubierto en 1949 a 17 m de profundidad. En la Figura 3 se muestran algunos de los momentos vividos en la campaña de media. La Figura 3A se muestra el embarque del equipo en la cubierta del *Obama* justo antes de zarpar hacia las coordenadas geográficas del pecio. El estado de la mar no fue el más apropiado, siendo de marejadilla a marejada el primer día y de marejada a fuerte marejada el segundo día de medida. Una vez allí, mientras el personal del CAS iniciaba las tareas de localización y desconcreción de las muestras, se procedió al despliegue y puesta en marcha del equipo. A su vez, el buzo encargado de manejar la sonda *LIBS* descendió hasta 17 m para caracterizar químicamente los restos del pecio. Los estudios se realizaron en el propio yacimiento sin necesidad de extraer ninguna de las piezas de su contexto histórico. En la Figura 3B se puede ver al operador manejando el analizador desde cubierta. Por otro lado, las Figuras 3C y 3D desvelan lo que ocurría a 17 m de profundidad mostrando, respectivamente, el momento en el que se marca la posición de uno de los cañones y una instantánea del buzo mientras apoya la sonda contra la pieza de interés para

proceder a su análisis. Además de estos cañones se analizaron otras piezas que resultaron estar fabricadas con cobre, hierro y plomo principalmente. Hay que mencionar que la concreción de las zonas de análisis en la superficie de las piezas fue retirada por personal cualificado y autorizado del CAS, siguiendo los procedimientos habituales. De este modo se minimiza el riesgo de dañar los restos arqueológicos durante la manipulación. Igualmente, las zonas de análisis fueron selladas al finalizar el análisis para evitar el deterioro de las piezas.



*Figura 3. A) Descarga del instrumento sobre la cubierta del barco, B) operador manejando el analizador desde cubierta con un teclado inalámbrico, C) marcaje de la posición de uno de los cañones del yacimiento y D) buzo durante el análisis de uno de los cañones del “Bucentaure” en una zona previamente desconcrecionada.*



## 2.1. Análisis *in-situ* de los restos sumergidos del “Bucentaure”

Para este estudio se eligió la ventana espectral comprendida entre 380-560 nm atendiendo a factores relacionados con la presencia de líneas de interés con suficiente calidad analítica y ausencia de interferencias con otras líneas del espectro.

A continuación se describen los análisis realizados a cada una de las muestras encontradas en el yacimiento.

### *Pieza de hierro y rosario*

En la Figura 4A se presenta el espectro *LIBS* de una pieza encontrada en el yacimiento y que resultó ser de hierro. Igualmente se analizó un *rosario*, también de hierro, cuyo espectro muestra la Figura 4B. Un *rosario* es una especie de joyero que se utilizaba para guardar los collares de cuentas del mismo nombre. Estas piezas no presentaban capas de concreción en su superficie, por lo que la presencia de líneas de Ca y Mg en sus espectros de emisión atiende a la existencia de una capa de suciedad en su parte más externa debido al contacto con el entorno marino.

### *Cañón*

Lo más común es que este tipo de cañones estén fabricados en hierro o bronce. En este caso concreto, como se muestra en la Figura 5, los análisis determinaron que el material elegido fue el hierro. Puesto que la zona de análisis en el cañón era plana, y no presentaba capa de concreción alguna tras su limpieza, podemos asegurar que el espectro obtenido pertenece al propio cañón y no a una posible concreción de hierro que pudiera haberse formado sobre la superficie de la muestra con el paso del tiempo. En este caso no se observa la presencia de líneas de Ca y Mg en el espectro, lo cual es atribuible al hecho de que la zona de análisis haya estado protegida por la capa de concreción.

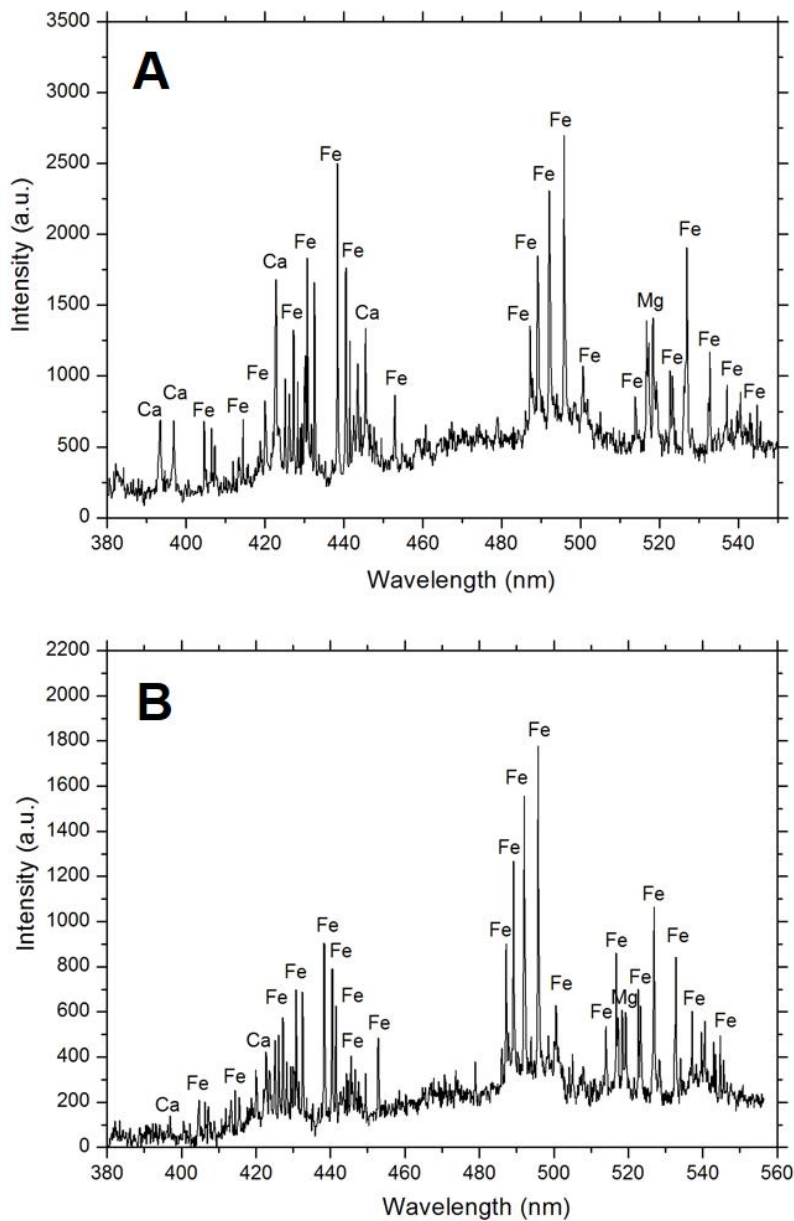


Figura 4. A) Pieza de hierro perteneciente al buque y B) rosario que viajaba a bordo del mismo.

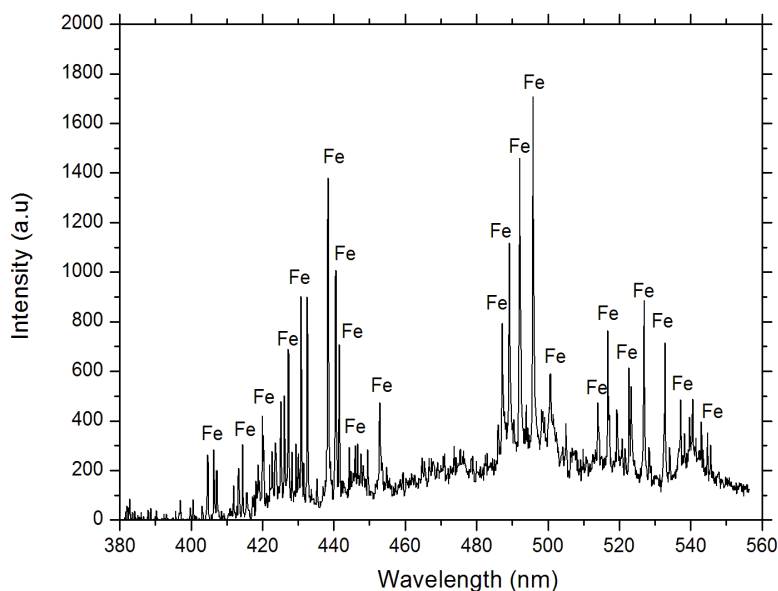


Figura 5. Espectro LIBS de un cañón de hierro del S. XIX procedente del navío “Bucentaure”.

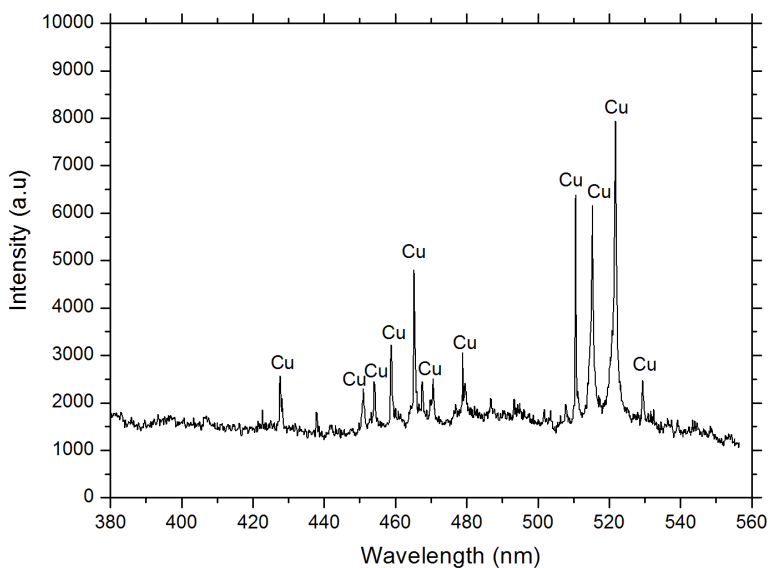
### *Pieza de cobre*

En la Figura 6 se muestra el resultado del análisis de esta pieza, la cual resultó ser íntegramente de cobre. Este espectro presenta un valor añadido, ya que el cobre refleja extraordinariamente la radiación de 1064 nm empleada para el análisis y, a pesar de ello, pudo obtenerse sin especial complicación. En este caso, la ausencia de Ca y Mg en el espectro *LIBS* indica que la capa de concreción fue eficazmente eliminada por los buzos, dejando al descubierto el material base de la pieza.

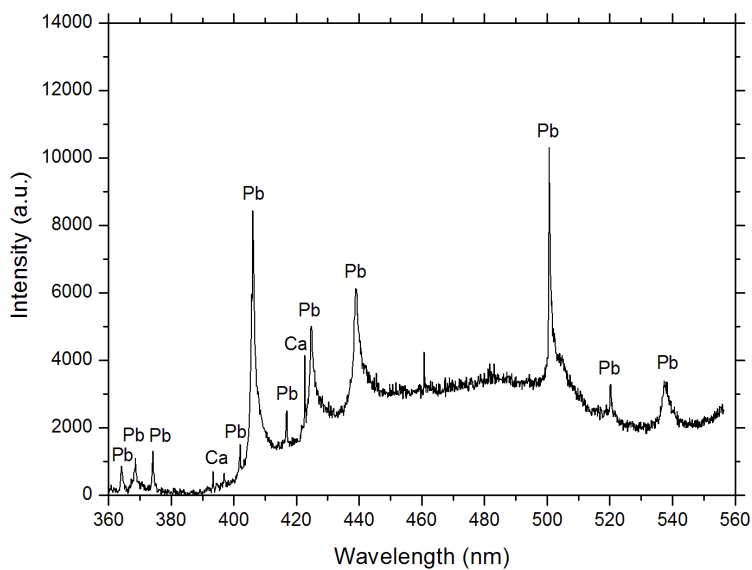
### *Pieza de plomo*

El análisis *LIBS* de este objeto indica que fue fabricado con plomo puro. Este espectro aparece en la Figura 7. Además, en este caso se observan las líneas de emisión de calcio, lo que indica restos de suciedad o concreción sobre la superficie de





*Figura 6. Objeto de cobre analizado a 17 m de profundidad.*



*Figura 7. Espectro LIBS de una de las piezas de plomo ballada en el yacimiento.*

la muestra. Puesto que inicialmente no se conocía la composición del objeto, las condiciones de adquisición del espectro fueron las mismas que para el resto de las piezas. De ahí el elevado *background* que aparece en el mismo. En general, el plomo necesita una de apertura del espectrómetro más tardía para obtener una mejor relación señal-ruido y un fondo menos elevado.

## 2.2. Otras muestras halladas en pecios de la Bahía de Cádiz

Además de las muestras ya comentadas, se analizaron algunas muestras extraídas de otros yacimientos arqueológicos cercanos: un lingote de plata y una torta de bronce. Estas muestras fueron seleccionadas por el personal del CAS debido al elevado interés que poseen a nivel arqueológico. Los análisis se realizaron a presión atmosférica sobre la cubierta del barco.

### *Torta de bronce*

Este tipo de tortas eran empleadas para acuñar moneda. El análisis *LIBS* representado en la Figura 8A revela la presencia de pequeñas concentraciones de plomo aleado con la matriz de cobre. Se trata por tanto de un bronce plomado. En la Figura 8B se muestra una instantánea tomada durante el análisis de la pieza en la cubierta del barco.

### *Lingote de plata*

La Figura 9 muestra los resultados obtenidos en el análisis de un lingote de plata rescatado de uno de los yacimientos submarinos situados en la Bahía de Cádiz. En la Figura 9A se muestra el espectro *LIBS* de una zona limpia de la pieza, lo que permite apreciar todas las líneas características de la plata en esta región del espectro. Por otro lado, el espectro mostrado en la Figura 9B corresponde al análisis de una de las zonas

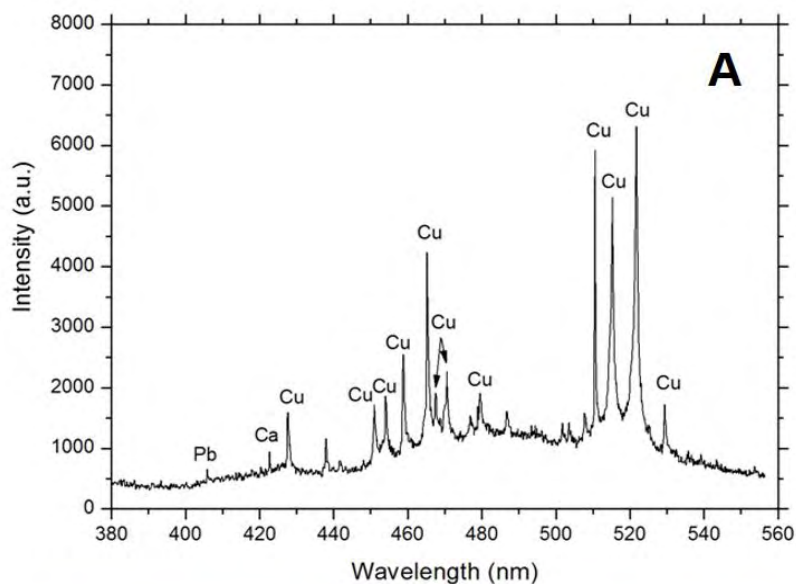


Figura 8. Análisis LIBS de una torta de bronce plomado ballada en un pecio sumergido en la Bahía de Cádiz. A) Espectro LIBS y B) imagen tomada durante el análisis.

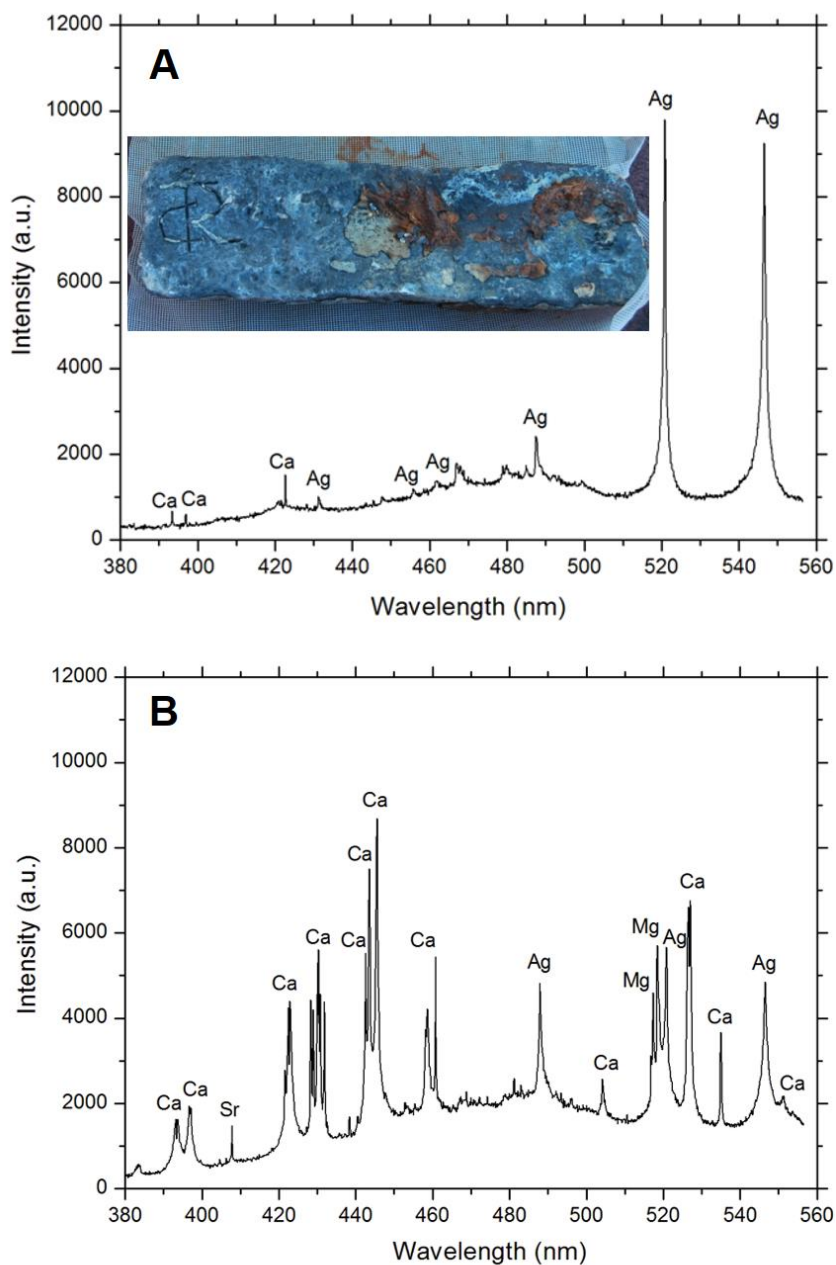
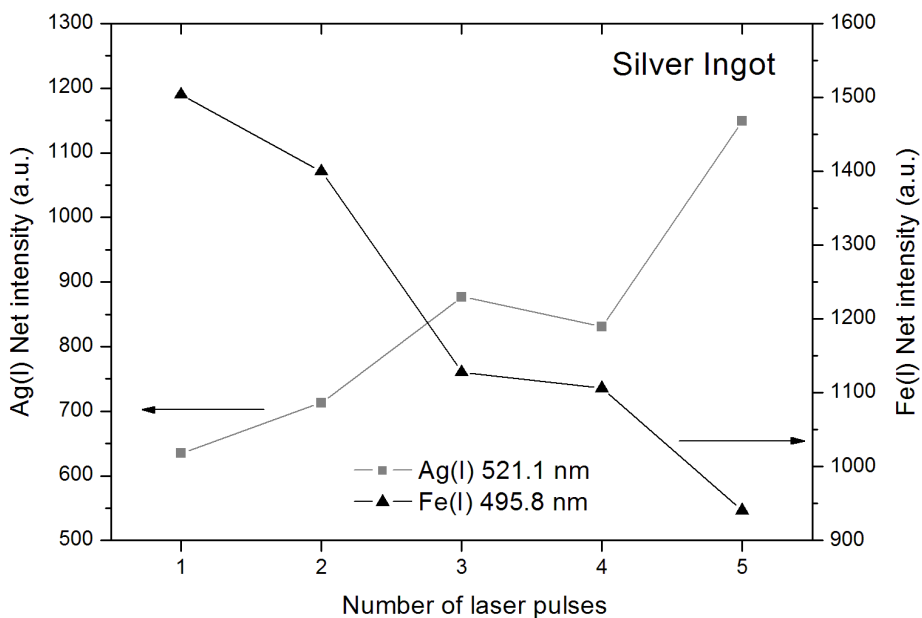


Figura 9. Análisis LIBS de un lingote de plata ballado en un pecio sumergido en la Bahía de Cádiz. A) Análisis de una zona limpia y B) análisis de una zona con concreción calcárea.

cubiertas por concreción calcárea. Se observa la presencia de Ca acompañado de Mg y Sr, lo cual es típico de estas capas de concreción calcárea. Igualmente se aprecia claramente la existencia de zonas cubiertas por concreción de hierro. Sobre estas zonas se realizaron perfiles en profundidad. En dichos perfiles se aprecia cómo, a medida que aumenta el número de pulsos láser sobre una misma posición, se va eliminando la capa de concreción de hierro y aumenta la señal de plata cuando se alcanza la matriz del material, bastando 5 shots para eliminar la capa de concreción. Estos datos se recogen en la Figura 10.



*Figura 10. Perfil en profundidad sobre una posición del lingote cubierta por concreción de hierro.*

### 3. Conclusiones

Estos estudios suponen un gran avance en dos vertientes. Por una parte para el estudio del patrimonio arqueológico sumergido, ya que es la primera vez que se obtiene *in situ* la composición química de las piezas de un yacimiento real; el otro gran logro se refiere al campo de aplicación de *LIBS*, puesto que se abre la puerta a un nuevo territorio aún inexplorado por esta técnica de análisis.

Por primera vez se ha demostrado la capacidad de *LIBS* para llevar a cabo el reconocimiento e identificación de material arqueológico en un yacimiento subacuático real. A la vista de los resultados, los test llevados a cabo durante la campaña de medida en el Océano Atlántico demostraron el potencial del analizador para la identificación bajo agua de una gran variedad de materiales. Se analizaron distintas piezas sumergidas a 17 m de profundidad pertenecientes al pecio del “*Bucentaure*”. En general, la composición de las piezas coincide con la esperada. Se trata de piezas de matriz metálica cuyos elementos minoritarios pueden detectarse igualmente sin problemas. Dichos elementos podrían utilizarse como criterio de datación y/o procedencia de las piezas en casos concretos. Queda demostrado, por tanto, el buen funcionamiento del instrumento desarrollado, así como su utilidad y aplicación al campo de la arqueología subacuática. Por otro lado, tras el análisis de otras muestras extraídas de otros yacimientos submarinos, se observa que la plata del lingote analizado es bastante pura ya que no presenta otros metales en la composición de su matriz. Además, se averiguó que el material que transportaban estos navíos, en forma de torta, para acuñar monedas era bronce plomado.

### 4. Referencias

1. A. Bowen (Ed.), *Underwater Archaeology: The NAS guide to principles and practice*, second ed., Blackwell Publishing, Portsmouth, 2009.

2. UNESCO, *Convention on the protection of the underwater cultural heritage*, Paris, 2001.
3. C. Bonifacio, *Galeones con tesoros. Dónde están hundidos, qué llevaban*, Muñoz Moya Editores Extremeños, Brenes, 2008.
4. C. León Amores, *Buceando en el pasado*, Espasa Calpe, Madrid, 2009.
5. S. Guirado, F.J. Fortes, V. Lazic, J.J. Laserna, *Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea*, Spectrochim. Acta Part B 74-75 (2012) 137-143.
6. D.W. Hahn, N. Omenetto, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community*, Appl. Spectrosc. 64 (2010) 335A-366A.
7. D.W. Hahn, N. Omenetto, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields*, Appl. Spectrosc. 66 (2012) 347-419.
8. F.J. Fortes, J. Moros, P. Lucena, L.M. Cabalín, J.J. Laserna, *Laser-induced breakdown spectroscopy*, Anal. Chem. 85 (2013) 640-669.
9. D. Anglos, *Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology*, Appl. Spectrosc. 55 (2001) 186-205.
10. A. Giakoumaki, K. Melessanaki, D. Anglos, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-applications and prospects*, Anal. Bioanal. Chem. 387 (2007) 749-760.
11. R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, G.S. Senesi, A. De Giacomo, *Laser induced breakdown spectroscopy for elemental analysis in environmental, cultural heritage and space applications: a review of methods and results*, Sensors 10 (2010) 7434-7468.
12. V. Spizzichino, R. Fantoni, *Laser induced breakdown spectroscopy in archeometry: A review of its application and future perspectives*, Spectrochim. Acta Part B 99 (2014) 201-209.

13. F.J. Fortes, J.J. Laserna, *The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: no limits on the horizon*, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 975-990.
14. S. Guirado, F.J. Fortes, J.J. Laserna, *Elemental analysis of materials in an underwater archeological shipwreck using a novel remote laser-induced breakdown spectroscopy system*, Talanta 137 (2015) 182-188.



# Capítulo 6

## MEJORAS REALIZADAS SOBRE EL ANALIZADOR LIBS SUBACUÁTICO. PRUEBAS DE ESFUERZO

### 1. Introducción

Tras la campaña de medida realizada en el pecio del “*Bucentaure*” sumergido en la Bahía de Cádiz,<sup>1</sup> se detectaron ciertos aspectos del analizador *LIBS* subacuático que podrían ser mejorables. Se observó que el ambiente marino podría ocasionar problemas al depositarse la sal sobre los componentes ópticos, por lo que casi todas las modificaciones irán encaminadas a mejorar la adaptación del instrumento al ambiente marino. Así, se optó por sellar mejor el instrumento y facilitar el acceso a la fibra óptica para que, en caso necesario, pudiera ser manipulada sin exponer el resto del sistema óptico, el cual permanecería protegido en el interior del equipo. Igualmente, se fijó e integró mejor el generador de pulsos y retrasos para que pudiera ser transportado conjuntamente con el resto del instrumento. Además, se mejoró la refrigeración del sistema y se realizaron algunas modificaciones puntuales en interior del módulo óptico, aunque sin alterar la configuración básica del mismo. La sonda de muestreo también sufrió algunas modificaciones, aumentando sus prestaciones al tiempo que disminuía su tamaño. Por último también se mejoró el tratamiento de los datos, ya que se diseñó y programó un *software* basado en *MATLAB*<sup>®</sup> capaz de realizar el procesamiento de los datos en tiempo real, facilitando así la toma de decisiones durante

la campaña de medida. En el *Anexo 2* se describe la interfaz de usuario, *Data management software*, diseñada en *MATLAB*® para el procesado de datos *in-situ*.

Para probar las nuevas mejoras implementadas se realizaron dos campañas de esfuerzo a orillas del Mediterráneo. De este modo, el instrumento fue sometido a condiciones límite para demostrar tanto la robustez del mismo durante su transporte y despliegue, como las mejoras generales realizadas sobre el instrumento tras la campaña en la Bahía de Cádiz. Estas mejoras se encaminaban, principalmente, a facilitar su uso y a aumentar su fiabilidad en un entorno tan hostil como el marino.

## 2. Modificaciones realizadas en el analizador *LIBS* subacuático

A continuación se detallaran algunas de las mejoras realizadas en las diferentes partes del instrumento tras la experiencia adquirida durante los trabajos realizados en la Bahía de Cádiz.

### *Módulo Óptico*

En primer lugar, los paneles de PVC que protegían el módulo óptico han sido sustituidos. Estos paneles se fijaron inicialmente aprovechando la estructura de perfiles de aluminio instalada en el módulo óptico (*Capítulo 4*). Sin embargo, puesto que sus uniones no eran herméticas, se permitía la entrada de aerosoles marinos al interior del módulo. Para evitar este contratiempo, estos paneles se han sustituido por una carcasa de polimetilmetacrilato (PMMA), cuya fotografía aparece en el Figura 1A, mucho más robusta y que sella perfectamente el módulo óptico. A efectos comparativos, la Figura 1B muestra la estructura inicial de PVC. La carcasa de metacrilato se fabricó en una única pieza a excepción de la tapa, que se encuentra encastrada sobre las paredes de la carcasa reposando sobre una junta de caucho. Del mismo modo, para mejorar el sellado del módulo, esta estructura se encuentra atornillada al tablero óptico usando una junta de caucho como interfase. Hay que resaltar que aunque la principal misión de la estructura de PMMA es

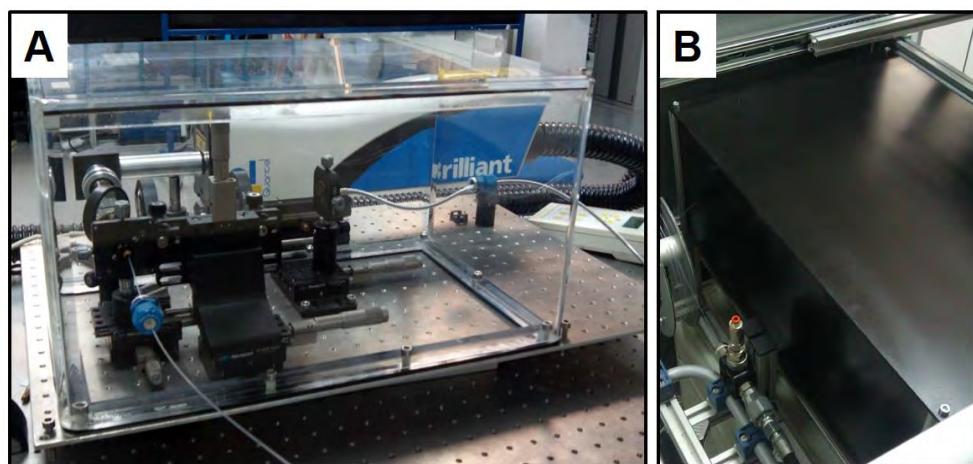


Figura 1. Módulo óptico dentro de A) la nueva carcasa de PMMA y B) anteriores paneles de PVC.

evitar la deposición de aerosoles marinos sobre los componentes ópticos del módulo, esta es mucho más robusta que su predecesora a la hora de proteger la óptica de posibles golpes y además es transparente, lo que nos permite visualizar el interior del módulo.

El sellado del módulo óptico es especialmente importante, sobre todo para la integridad de la fibra óptica, puesto que las partículas de cloruro sódico que allí se depositen actuarán como un pequeño campo de minas cuando incida sobre ellas el pulso láser. Esto se debe a que la radiación incidente, al ablacionar estas pequeñas partículas, pueden producir la formación de pequeños plasmas en la superficie de la fibra, los cuales pueden ir dañando la misma poco a poco, debilitándola y ocasionando finalmente su ruptura.

En la carcasa de metacrilato, tanto el cable de fibra óptica (que guía la radiación láser) como la fibra óptica de colección atraviesan las paredes a través de unos pasamuros, que incluyen un septum perforado a fin de sellar los correspondientes orificios practicados en la pared. Igualmente se añadió uno de estos pasamuros a la pared lateral del instrumento para poder sacar la fibra óptica a través de éste hacia el exterior, pudiendo proceder a su pulido con la tranquilidad de mantener aislado el resto del sistema. También es necesario mencionar que la lente de enfoque de 10 cm

de focal, encargada de dirigir el haz láser hacia la fibra óptica atravesando el espejo perforado, se encuentra ahora encastrada en la pared de la carcasa de metacrilato, ya que la cabeza del láser se encuentra situada fuera de esta cubierta. En su camino desde la cabeza del láser hasta la entrada a la carcasa de metacrilato, el camino óptico también se encuentra protegido por una estructura cilíndrica de aluminio. Aunque la cabeza del láser también se protegió un tiempo con su propia carcasa de metacrilato, durante las campañas de esfuerzo se detectó que podía ser contraproducente, ya que contribuía a aumentar la temperatura de la cabeza y en ocasiones hacía saltar el sensor situado en su interior, con el perjuicio que ello supone. Por tanto, se optó por retirar dicha cubierta y mantener únicamente la carcasa de protección del módulo óptico, que sí que dio los resultados esperados.

En el interior del módulo óptico se realizaron dos modificaciones que afectaban a la configuración óptica del módulo. Por un lado, se incluyó otra etapa móvil para

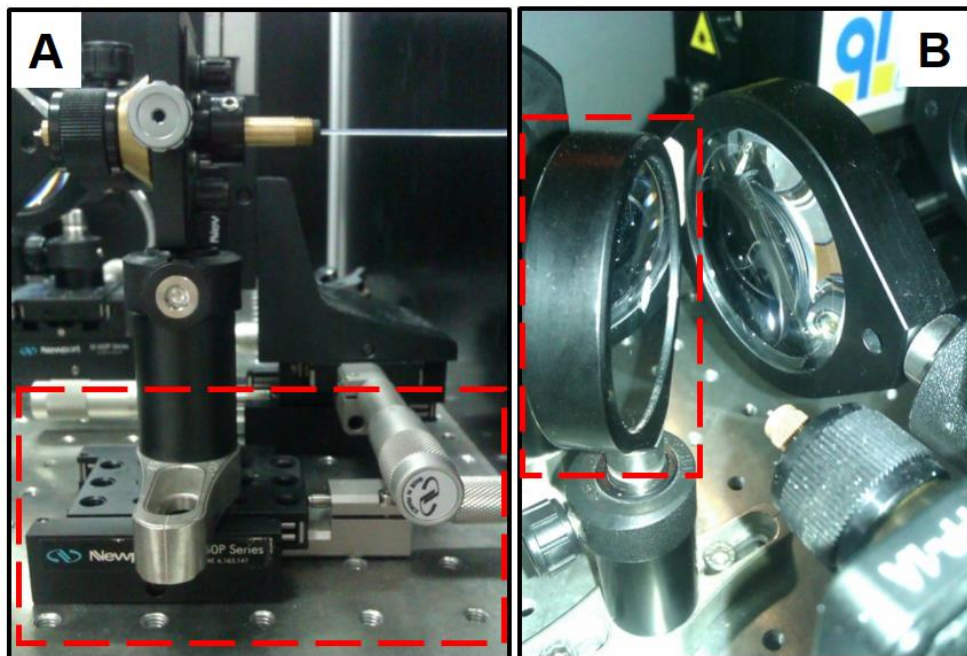


Figura 2. Modificaciones realizadas en el interior del módulo óptico: A) Nueva etapa micrométrica y B) nuevo espejo perforado circular.

tener control micrométrico sobre el posicionamiento de la fibra óptica en la dirección del eje Z. De esta forma, se puede regular de modo más preciso la posición de la fibra óptica respecto al punto focal del haz láser, mejorando así el acoplamiento láser-fibra.<sup>2</sup> Dicha etapa se muestra en la Figura 2A. Esta operación se realizaba inicialmente de modo manual, desplazando la posición del cilindro que sujeta la fibra a lo largo del posicionador. Por otra parte, se sustituyó el espejo perforado. El espejo que se montó inicialmente era cuadrado y había sido perforado a 45° de modo manual con un canal interno de 4 mm de diámetro. Por el contrario, el nuevo espejo es comercial, circular con un diámetro de 2" (lo que facilita su fijación al módulo óptico), el canal es de 5 mm (facilitando el paso de la radiación láser a su través) y se garantiza que el ángulo de la perforación es exactamente de 45°. Este espejo se muestra en la Figura 2B. Esta modificación es realmente importante puesto que afecta al guiado de la señal de colección procedente del plasma formado en la superficie de la muestra.

### *Estructura AQUALAS 2.0*

Para evitar los problemas causados por el aerosol marino, era necesario aislar el interior del instrumento en la medida de lo posible. Para ello, cada uno de los paneles de DIBOND® que conforman la carcasa exterior fue sellado introduciendo unas juntas laterales de material aislante. Igualmente, cuando el instrumento se encuentra desplegado en modo de trabajo, el equipo permanece totalmente sellado. El instrumento se encuentra ahora mucho más protegido del ambiente exterior. Sin embargo, esto tiene un inconveniente que, siendo importante, es fácilmente subsanable. Al igual que no puede entrar nada del exterior, tampoco puede salir, lo que supone un problema desde el punto de vista de la refrigeración del equipo. El calor se concentraba en el interior del instrumento, lo que podría dar problemas de sobrecalentamiento del sistema. Esto se ha solucionado instalando varios extractores de gases en la carcasa exterior del analizador. Concretamente, se implementaron dos extractores en la zona del instrumento donde se encuentran la fuente de alimentación láser y el PC, además de uno más pequeño colocado en las proximidades del módulo

óptico. De este modo se consigue mantener la temperatura en el interior del analizador por debajo de los 35 °C, incluso cuando la temperatura en el exterior es elevada y el equipo se encuentra trabajando a pleno Sol.

### *Sonda LIBS de análisis*

Otra de las partes del instrumento que fue modificada tras la campaña realizada en el pecio del “*Bucentaure*” fue la sonda de análisis. Tras esta campaña se estudió la posibilidad de cambiar la configuración óptica de la sonda para mejorar las prestaciones y rendimiento del equipo.

En la Figura 3A se muestra el *optical lay-out* de la sonda tal y como se describió en el Capítulo 4. La configuración inicial incluía un *beam expander* cuya misión era la de ampliar el diámetro del haz para posteriormente facilitar su enfoque en un *spot* de menor tamaño, aumentando así la irradiancia depositada sobre la superficie de la muestra. Otra de las modificaciones que se planteó realizar en la sonda era reducir su longitud y peso para facilitar su manejo. La única opción para reducir el tamaño de la sonda pasa por eliminar el *beam expander*, de esta forma disminuiría el número de elementos ópticos con respecto a la configuración original y se reduciría considerablemente el tamaño de la sonda. La configuración óptica formada por un par de lentes es la que más se ha utilizado en la literatura. Así, Davies y cols.<sup>3</sup> y Cremers y cols.<sup>4</sup> utilizaron un sistema formado por dos lentes de idéntica focal. En base a estos trabajos, nos planteamos la posibilidad de utilizar un par de lentes de focal  $f = 25$  mm, ambas con recubrimiento para 1064 nm. El *optical lay-out* de esta configuración se muestra en la Figura 3B. Sin embargo, como cabía esperar, al eliminar el *beam expander* el tamaño de *spot* es mayor, disminuyendo consecuentemente la irradiancia depositada sobre la muestra. En la Figura 4 se comparan los espectros LIBS de una muestra de bronce bajo agua usando las diferentes configuraciones de la sonda de análisis. Como se observa, el factor de aumento de la configuración A respecto a la configuración B es aproximadamente 2.5X para la línea de cobre a 521.93 nm. Por tanto, el diseño propuesto como configuración B no mejora las

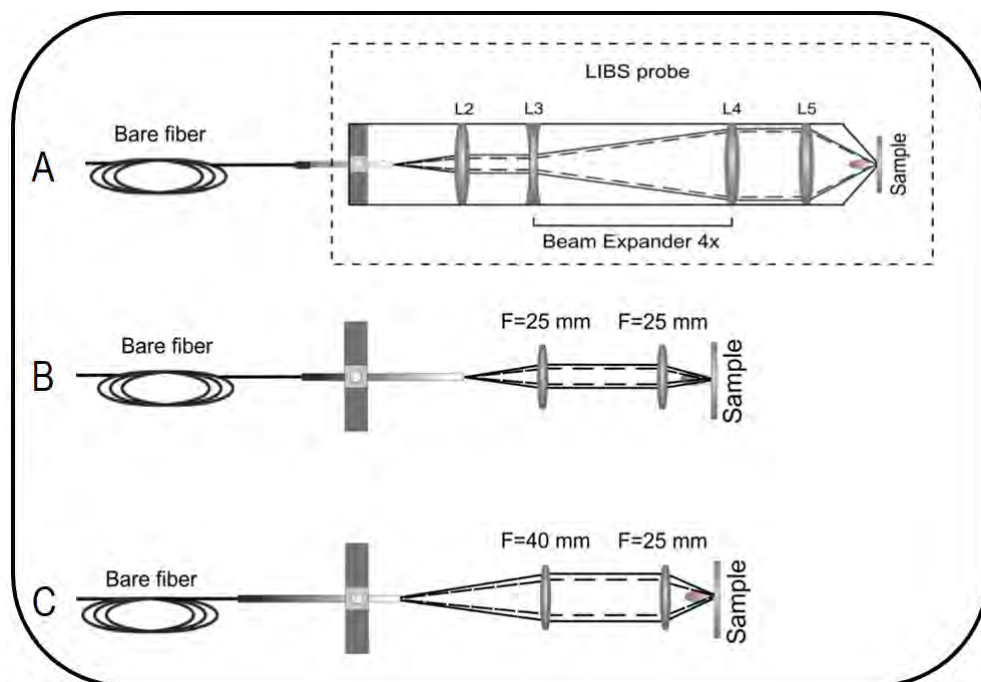


Figura 3. Evolución de la sonda de muestreo. A) Sonda compuesta por 4 lentes con recubrimiento para 1064 nm (longitud: 29 cm), B) sonda compuesta por 2 lentes (F25) con recubrimiento para 1064 nm y C) sonda compuesta por 2 lentes (F40 / F25) donde únicamente la lente con F25 presenta recubrimiento para 1064 nm.

prestaciones de la sonda. Otra alternativa, usando un sistema óptico de dos lentes, sería utilizar dos lentes de distintas focales. Esta configuración ha sido propuesta por otros autores.<sup>5-8</sup> La idea es, aprovechando la divergencia del haz láser a la salida de fibra óptica, utilizar una lente colimadora de mayor distancia focal para aumentar el diámetro del haz colimado. Así, se sustituyó la lente colimadora de  $f = 25$  mm por otra de  $f = 40$  mm sin recubrimiento para 1064 nm. Por su parte, la lente de enfoque sigue siendo de  $f = 25$  mm y con recubrimiento para 1064 nm. Con esta configuración se consigue reducir el diámetro de cráter respecto a la configuración B. Como consecuencia, el valor de irradiancia depositada sobre la superficie de la muestra es considerablemente superior. Al comparar los espectros LIBS de la Figura 4 correspondientes a las tres configuraciones propuestas, se observa cómo la



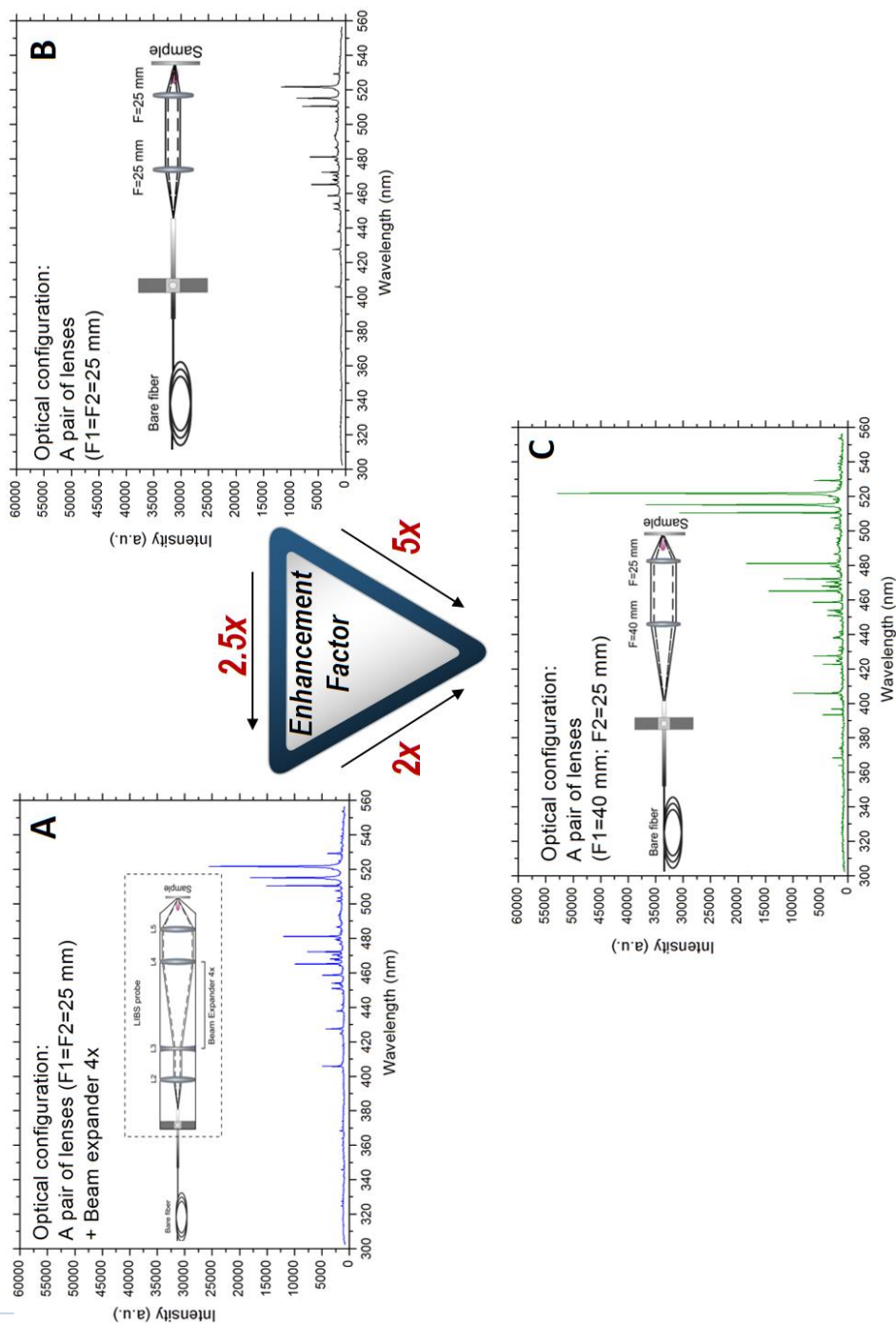


Figura 4. Señal obtenida con tres configuraciones de la sonda al analizar un bronce bajo agua. Se incluyen los factores de aumento.



Tabla 1. Prestaciones de cada una de las configuraciones mostradas en la Figura 3.

Set-up	Número de lentes	Diámetro de cráter ( $\mu\text{m}$ )	FWHM (ns)	Energía (mJ/pulso)	Irradiancia ( $\text{GW}/\text{cm}^2$ )
A	4	400	21	59	2.2
B	2 (F25 / F25)	500	21	64	1.5
C	2 (F40 / F25)	450	21	62	1.9

Todas las lentes presentan un recubrimiento AR/AR 1064 nm (UVFS) excepto la F40 contenida en la configuración C.

configuración C tiene un factor de aumento, para la línea de cobre a 521.93 nm, de 5X respecto a la configuración B y 2X con respecto a la A. Las prestaciones de cada una de las configuraciones propuestas se resumen en la Tabla 1. Sin embargo, según los parámetros mostrados en esta tabla se observa que, con respecto a la configuración A original, la intensidad de Cu es mayor al utilizar la configuración C a pesar de que el valor de irradiancia es sensiblemente menor. Es importante resaltar que el recubrimiento antirreflectante que poseen las lentes para reducir las pérdidas de energía en la sonda de análisis presenta un mínimo de transmitancia en la zona 300-500 nm del espectro. Así, la luz colectada procedente del plasma se ve críticamente afectada por este recubrimiento, reduciendo la intensidad del espectro de emisión. En el caso de la configuración C, la lente de  $f = 40$  mm no presentaba este recubrimiento con lo que la luz procedente del plasma solo se veía atenuada por una de las lentes, con el consiguiente aumento de intensidad en el espectro. Ahora bien, *¿se podría haber sustituido también la lente de enfoque de  $f = 25$  mm por otra sin recubrimiento antirreflectante?* Si se hubiese sustituido, disminuiría la energía depositada sobre la superficie de la muestra y por tanto, también la irradiancia. Hay que alcanzar un compromiso entre la irradiancia depositada sobre la muestra y la luz colectada del plasma. En la literatura también se describen otras configuraciones como el uso de una única lente como sistema óptico o dirigir directamente la radiación láser sobre la superficie del material sin la ayuda de ningún componente óptico.<sup>9, 10</sup>

Dadas las circunstancias, se eligió la configuración C para el nuevo diseño de la sonda de análisis. Al eliminar el *beam expander*, se consiguió reducir el tamaño de la sonda hasta los 13 cm, lo que supone reducir su longitud en un 55 %, al mismo

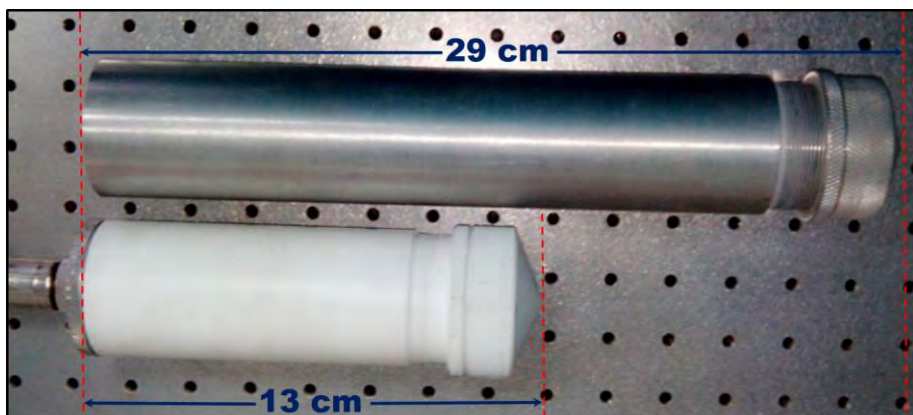


Figura 5. Comparativa entre la sonda inicial de aluminio y la nueva sonda, un 55 % más corta.

tiempo que hemos aumentado sus prestaciones. La carcasa de la nueva sonda de análisis fue construida con ARNITE®. Este material de polietilentereftalato fue elegido por su alta estabilidad dimensional y excelente resistencia al desgaste. Se trata de un polímero robusto y más ligero que el aluminio utilizado en la fabricación de su predecesora. En la Figura 5 se compara la sonda inicial con la nueva sonda, más corta y ligera, mientras que en la Figura 6 aparece esta última analizando una muestra de plomo bajo agua, observándose un plasma muy luminoso.



Figura 6. La nueva sonda analizando bajo agua una muestra de plomo.

### 3. Pruebas de esfuerzo para evaluar las nuevas mejoras

Una vez realizadas las mejoras propuestas en el instrumento, se organizaron varios test de esfuerzo a fin de valorar la robustez y las nuevas prestaciones del equipo. Para ello se programaron dos campañas en exteriores en las que se llevó al límite el instrumento para asegurar su robustez y fiabilidad. Estos ensayos se llevaron a cabo en la Playa de “El Candado” (Málaga), enclave elegido por permitir desplegar el instrumento en tierra al mismo tiempo que ofrecía la posibilidad de analizar muestras bajo agua trabajando en un ambiente con abundante salinidad. En la Figura 7 se puede ver la localización exacta donde se llevaron a cabo estos estudios.

En estas pruebas se chequeó, tras las modificaciones realizadas, la fiabilidad del



Figura 7. Localización elegida para realizar los test de esfuerzo tras las mejoras aplicadas en el analizador subacuático.

instrumento cuando se somete a las duras condiciones que se presentan durante una campaña real. Así, en primer lugar, el instrumento soportó sin problemas los procesos de carga, transporte y descarga implicados en su transporte desde el laboratorio hasta la zona de despliegue del analizador y viceversa. La distancia que separaba ambos puntos era de 20 km aproximadamente. Como prueba de ello, la Figura 8 muestra los resultados del análisis de una misma muestra de bronce realizada: A) en el laboratorio antes de cargar el equipo en el vehículo para su transporte, B) tras ser desplegado en la playa de destino, C) después de 3 horas de trabajo con el equipo y D) tras descargar el instrumento nuevamente en el laboratorio. Se puede observar que la intensidad de los espectros no disminuye, por lo que podemos considerar probada la robustez del instrumento de cara a su utilización en campañas de medida fuera del laboratorio.

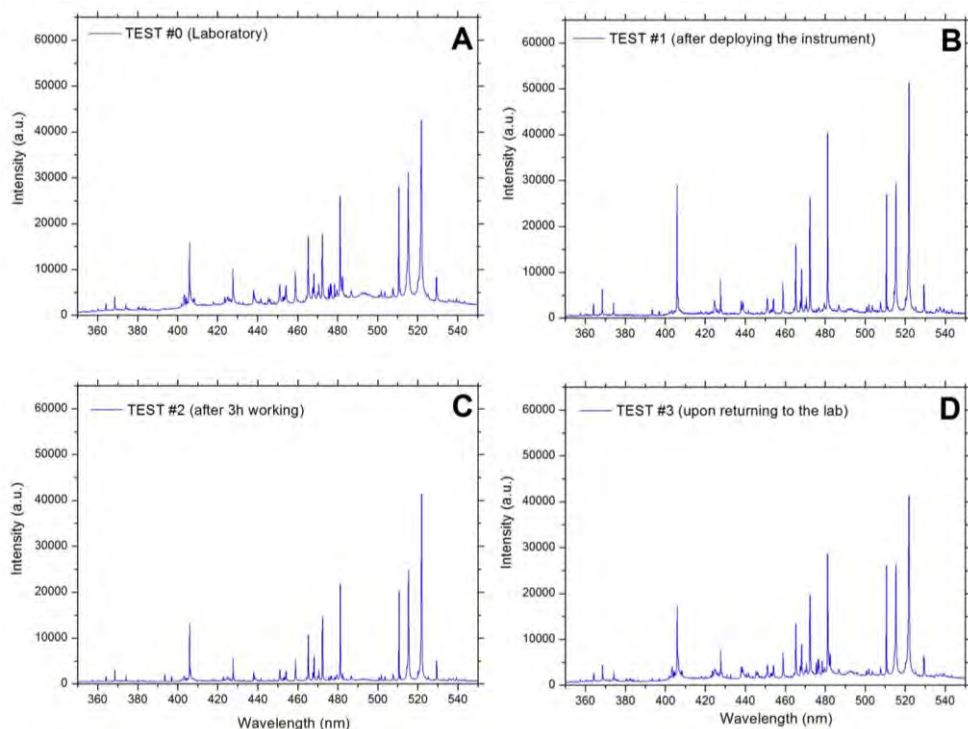


Figura 8. Intensidad de la señal: A) antes de salir del laboratorio, B) desplegado en la playa, C) tras 3 horas de trabajo en la playa y D) de vuelta en el laboratorio.

Otro de los aspectos que era necesario comprobar era la estabilidad del anclaje de los componentes ópticos. Para ello, mientras el instrumento permanecía encendido, se hizo rodar sobre sus ruedas a lo largo de 500 m sobre el pavimento. Cada 100 m se analizaron 5 posiciones en un patrón de bronce conocido, las cuales fueron promediadas. Se compararon los promedios correspondientes a cada distancia con el obtenido antes de comenzar el test. No se observaron diferencias significativas entre las intensidades de los mismos, llegando incluso a aumentar ligeramente en las últimas medidas. Es decir, queda demostrada la estabilidad mecánica de los componentes integrados en el módulo óptico. Los resultados de este estudio se representan en la Figura 9.

El mismo protocolo se siguió para determinar si existía alguna diferencia entre realizar el análisis con la fibra totalmente enrollada o totalmente desplegada. Para ello

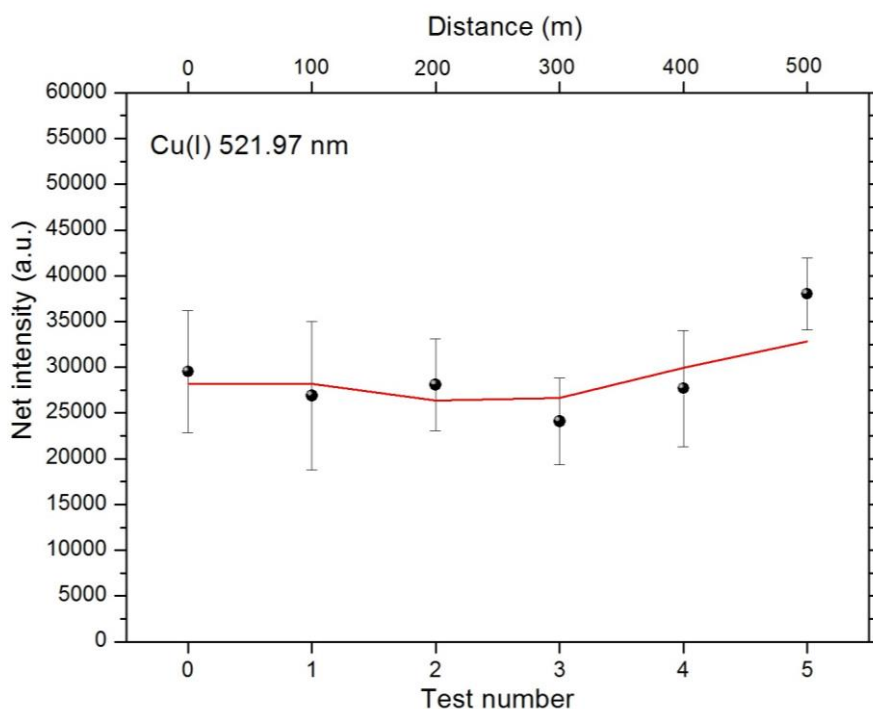


Figura 9. Estudio sobre la estabilidad mecánica de los componentes anclados en el módulo óptico. Medidas adquiridas cada 100 m durante el transporte del instrumento sobre el pavimento.

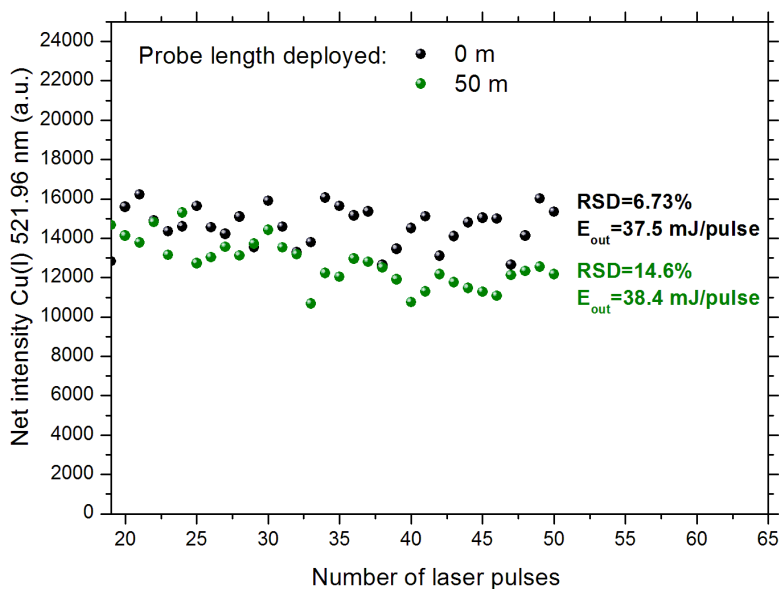


Figura 10. Influencia del grado de despliegue de la fibra óptica.

se tomaron las correspondientes medias desplegando la sonda de 10 en 10 m hasta desplegar el total de 50 m de umbilical. Los resultados fueron idénticos entre sí, por lo que se concluye que este factor no es relevante para el análisis. En la Figura 10 se comparan las series consecutivas de datos adquiridas con la sonda totalmente plegada y totalmente desplegada. Se puede observar que la energía de salida a través de la sonda no sufre alteraciones.

A fin de comprobar la efectividad de los sistemas de ventilación instalados, se monitorizó la temperatura en el interior del instrumento durante toda la jornada de trabajo. En la Figura 11 se representa toda la curva experimental de temperatura comparada con la temperatura exterior. Se puede observar que la temperatura se mantuvo constante a 33 °C entre las 11:30 y las 15:30 h, coincidiendo con el periodo de máxima actividad del instrumento al aire libre. Por tanto, las medidas tomadas para garantizar una correcta refrigeración del equipo fueron las adecuadas. Durante este intervalo de tiempo, se observa una disminución de temperatura debida al apagado del instrumento para llenar el depósito de gasolina del generador de corriente.



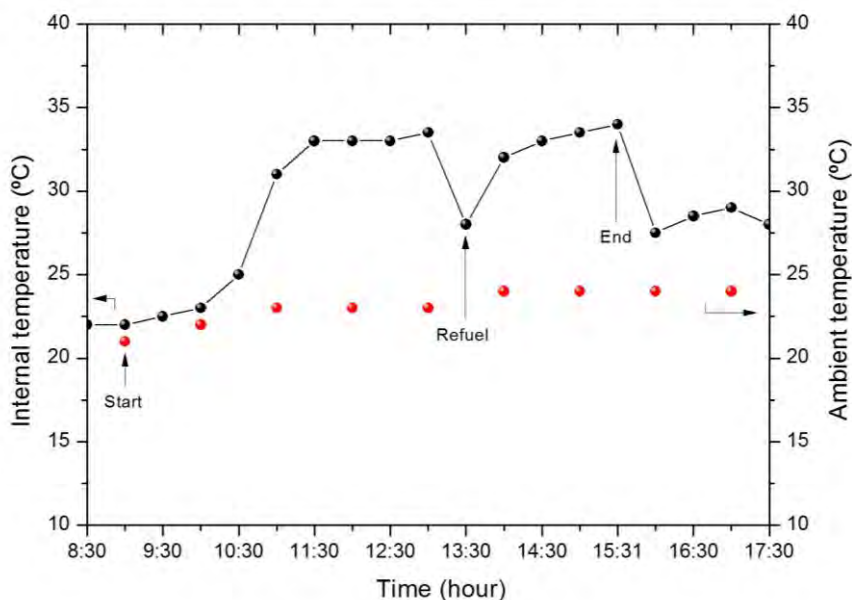


Figura 11. Control de la temperatura interna del instrumento durante la campaña de esfuerzo.

La capacidad de la nueva sonda para analizar muestras complejas bajo agua en un ambiente marino también fue puesta a prueba. Así, se analizaron varias muestras entre las que se encontraban una pieza de cerámica, un hormigón y un clavo de bronce cuyos espectros se presentan en la Figura 12. Todo el procesamiento de los datos se realizó en tiempo real utilizando el nuevo *software* programado especialmente para este instrumento (ver *Anexo 2*). Dicho *software* resultó ser una potente herramienta capaz de proporcionar los resultados de una forma mucho más fácil y rápida. En la Figura 13 se muestra, a modo de ejemplo, cómo este *software* asigna las líneas espectrales automáticamente. En este caso se presenta el espectro adquirido bajo agua correspondiente a un clavo de bronce. Algunas de las instantáneas tomadas durante estos ensayos se muestran en la Figura 14. Una vez de vuelta en el laboratorio, se comprobó que el interior del módulo óptico se encontraba perfectamente limpio, por lo que la cubierta de metacrilato cumplió perfectamente con su función.

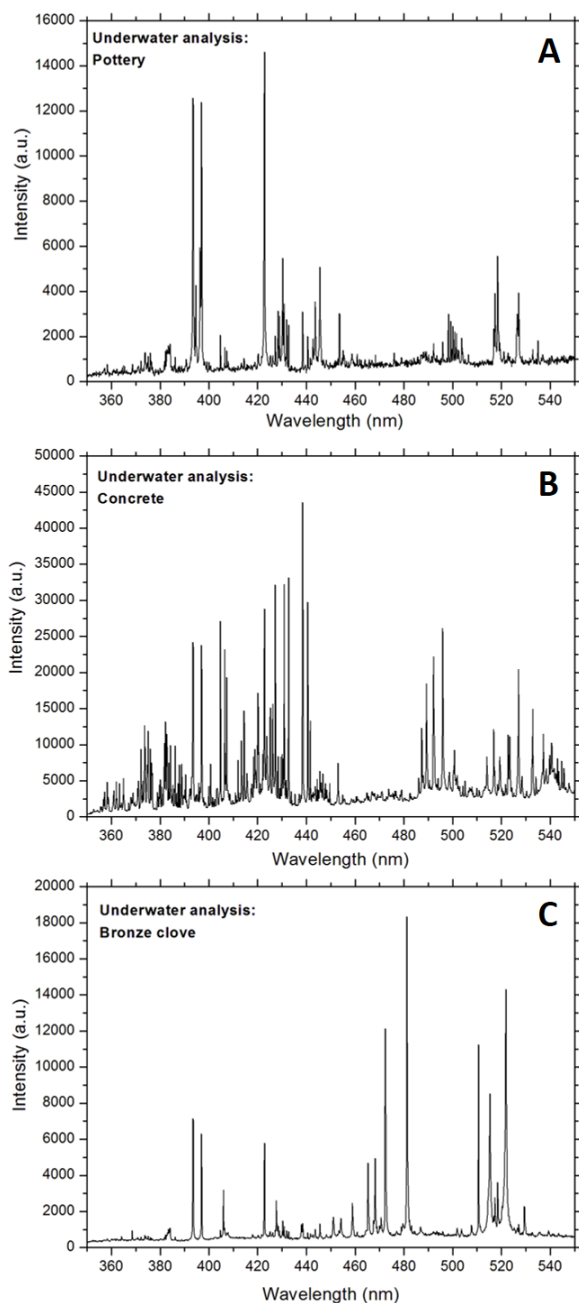


Figura 12. Espectros adquiridos bajo agua durante la campaña de esfuerzo: A) Cerámica, B) hormigón y C) clavo de bronce.



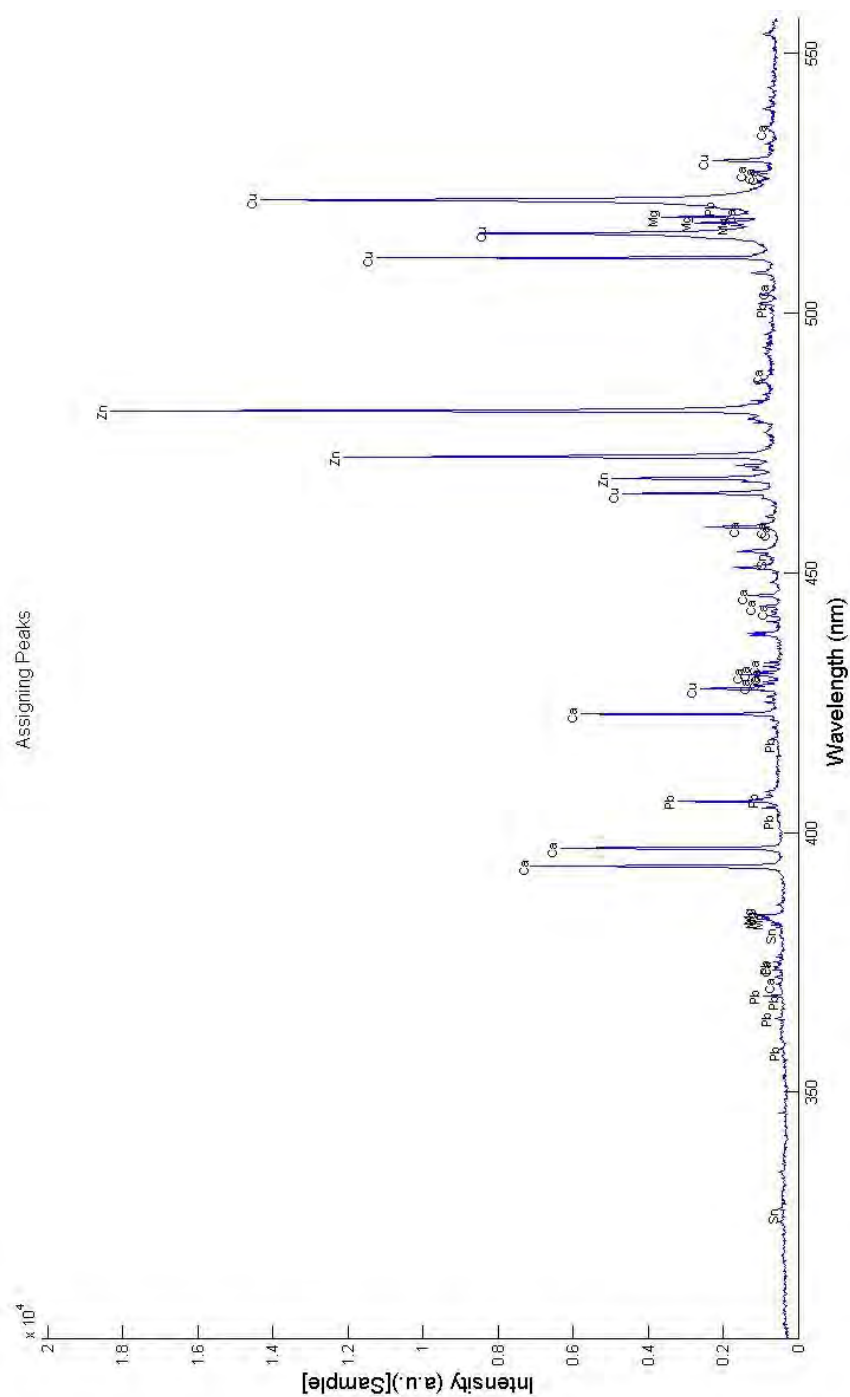
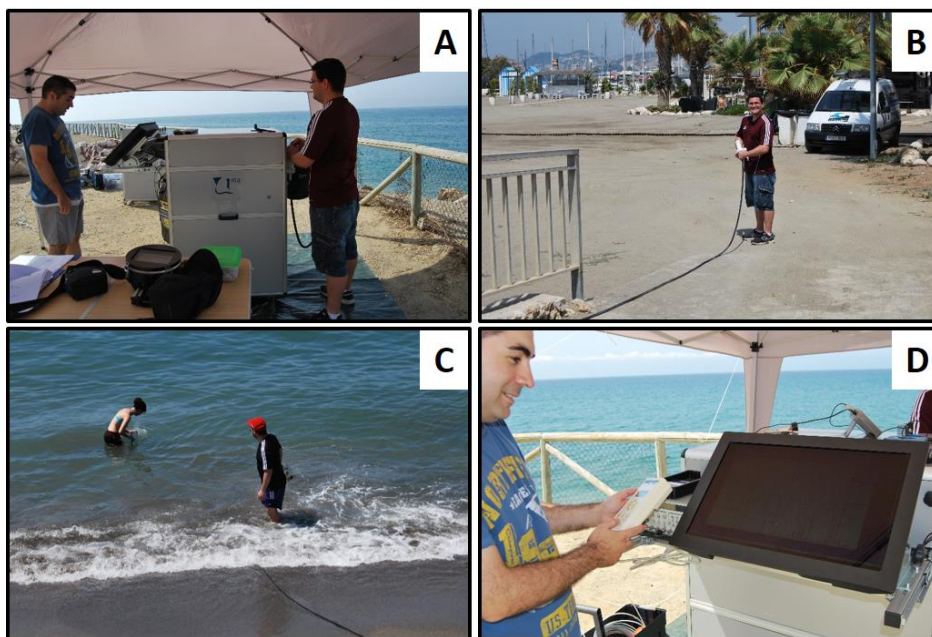


Figura 13. Espectro suministrado por el nuevo software donde se han asignado automáticamente las líneas espectrales.  
 El espectro corresponde a un clavo de bronce analizado bajo agua.



*Figura 14. Fotografías tomadas durante las campañas de esfuerzo a las que se sometió el instrumento. A) Equipo desplegado sobre un balcón a orillas del Mar Mediterráneo, B) estudios sobre la influencia del grado de despliegue de la fibra óptica, C) analizando muestras bajo agua y D) operario manejando el equipo remoto durante los análisis.*

## 4. Conclusiones

Tras la campaña de medida realizada en la Bahía de Cádiz se detectaron algunos aspectos mejorables en el analizador subacuático. Por ello se realizaron algunas modificaciones en el analizador, las cuales afectaban principalmente a la robustez del mismo, a su sellado y refrigeración, a la sonda de muestreo y al procesado de los datos.

De este modo, el módulo óptico se encuentra ahora más protegido del aerosol marino mediante una nueva carcasa de metacrilato y mejor refrigerado. La sonda de

muestreo es más pequeña al tiempo que ofrece mejores resultados. El *software* programado facilita la obtención de los resultados en tiempo y forma.

Todas estas mejoras fueron puestas a prueba durante dos campañas de esfuerzo realizadas a orillas del Mediterráneo, comprobándose que el analizador subacuático ha mejorado tanto su robustez estructural como los resultados suministrados por el mismo. De este modo, se ha mejorado una herramienta cuya utilidad ya ha sido demostrada en capítulos anteriores.

## 5. Referencias

1. S. Guirado, F.J. Fortes, J.J. Laserna, *Elemental analysis of materials in an underwater archeological shipwreck using a novel remote laser-induced breakdown spectroscopy system*, Talanta 137 (2015) 182-188.
2. R.E. Neuhauser, U. Panne, R. Niessner, *Utilization of fiber optics for remote sensing by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS)*, Appl. Spectrosc. 54 (2000) 923-927.
3. C.M. Davies, H.H. Telle, D.J. Montgomery, R.E. Corbett, *Quantitative analysis using remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*, Spectrochim. Acta Part B 50 (1995) 1059-1075.
4. D.A. Cremers, J.E. Barefield II, A.C. Koskelo, *Remote elemental analysis by laser induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic cable*, Appl. Spectrosc. 49 (1995) 857-860.
5. A.I. Whitehouse, J. Young, I.M. Botheroyd, S. Lawson, C.P. Evans, J. Wright, *Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 821-830.
6. B.J. Marquardt, S.R. Goode, S. Michael Angel, *In Situ determination of lead in paint by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic probe*, Anal.

- Chem. 68 (1996) 977-981.
7. S. Palanco, J.J. Laserna, *Full automation of a laser-induced breakdown spectrometer for quality assessment in the steel industry with sample handling, surface preparation and quantitative analysis capabilities*, J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 1321-1327.
  8. A.K. Rai, H. Zhang, F.Y. Yueh, J.P. Singh, A. Weisburg, *Parametric study of a fiberoptic laser-induced breakdown spectroscopy probe for analysis of aluminum alloys*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 2371-2383.
  9. B. Bousquet, G. Travaillé, A. Ismaël, L. Canioni, K. Michel-Le Pierrès, E. Brasseur, S. Roy, I. le Hecho, M. Larregieu, S. Tellier, M. Potin-Gautier, T. Boriachon, P. Wazen, A. Diard, S. Belbèze, *Development of a mobile system based on laser-induced breakdown spectroscopy and dedicated to in situ analysis of polluted soils*, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 1085-1090.
  10. B.J. Marquardt, D.N. Stratis, D.A. Cremers, S. Michael Angel, *Novel probe for laser induced breakdown spectroscopy and Raman measurements using an imaging optical fiber*, Appl. Spectrosc. 52 (1998) 1148-1153.
  11. D.C.S. Beddows, O. Samek, M. Lisá, H.H. Telle, *Single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of samples submerged in water using a single-fibre light delivery system*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 1461-1471.

# Capítulo 7

## ANÁLISIS CUANTITATIVO BAJO AGUA MEDIANTE CALIBRACIÓN PREVIA EN UN ENTORNO ATMOSFÉRICO

### 1. Introducción

El número de aplicaciones analíticas de la espectroscopía de plasmas inducidos por láser (*LIBS*) se encuentra en constante crecimiento debido a su gran versatilidad y a su relativa simplicidad instrumental.<sup>1, 2</sup> Además, sus características intrínsecas, tales como no necesitar preparación previa de la muestra, ser mínimamente destructiva, una rápida respuesta analítica, capacidad para realizar perfiles en profundidad y la posibilidad de llevar a cabo el análisis *in-situ* de las muestras, la convierten en una técnica muy atractiva. Sin embargo, la calibración es la cuestión más complicada en *LIBS*, especialmente cuando se pretende aplicar a medidas de campo<sup>3, 4</sup> debido a las dificultades de encontrar materiales de referencia apropiados con una composición similar a la de la muestra que se desea analizar para evitar el efecto de matriz. Por ello, el esfuerzo de muchos investigadores se ha enfocado en mejorar *LIBS* para alcanzar los niveles de precisión y fiabilidad de otros métodos espectroscópicos.<sup>5</sup>

El análisis químico de objetos sumergidos en el propio yacimiento constituye una aplicación de creciente interés.<sup>6, 7</sup> Actualmente, los continuos avances de la tecnología han permitido la construcción de instrumentos *LIBS* portátiles capaces de llevar a cabo el análisis *in-situ* en museos, galerías de arte, cuevas, excavaciones arqueológicas o incluso en un entorno marino.<sup>8-11</sup> En este último caso, es necesario

señalar que la extracción de los objetos presentes en un yacimiento subacuático se encuentra, a menudo, contraindicada. Bien por el propio tamaño de la pieza, por existir riesgo de deterioro fuera del agua o porque lo prohíba la legislación. Esto justifica la necesidad de desarrollar una tecnología capaz de aportar soluciones a este respecto.<sup>12, 13</sup> En 2012, la Universidad de Málaga demostró, por primera vez, la capacidad de *LIBS* para llevar a cabo el análisis de muestras sumergidas a decenas de metros de profundidad mediante un instrumento remoto basado en esta técnica.<sup>14</sup> Más recientemente, los mismos autores han desarrollado un nuevo sistema remoto basado en la transmisión de un tren de multi-pulsos a través de un cable de fibra óptica, demostrando su utilidad en un yacimiento arqueológico real situado a 17 m de profundidad en la costa Atlántica de Andalucía.<sup>15</sup>

Es evidente que la elaboración bajo agua de curvas de calibración a decenas de metros de profundidad no supone una tarea fácil. Sin embargo, disponer de estas curvas es imprescindible para obtener resultados cuantitativos.

En este capítulo, se explicará cómo es posible llevar a cabo un estudio cuantitativo en el fondo marino a partir de curvas de calibración obtenidas en el laboratorio en un entorno atmosférico. Además, estos estudios han permitido obtener buenos resultados en muestras de bronce, las cuales suelen verse afectadas por el efecto de fraccionamiento, tan poco deseable cuando se realizan análisis cuantitativos. Desde el punto de vista más pragmático, esto puede tener unas implicaciones interesantes en lo que se refiere al estudio del patrimonio sumergido. La posibilidad de obtener información cuantitativa directamente del yacimiento puede ser clave para desvelar la historia del material. Como, por ejemplo, su procedencia o cómo planificar las tareas de conservación o restauración del objeto. Igualmente, puede ayudar a decidir si es recomendable o no su extracción del yacimiento subacuático. A esto hay que añadir que la mayoría de los restos arqueológicos que han llegado hasta la actualidad son objetos metálicos debido a su menor fragilidad. Otros objetos, por ejemplo de tipo cerámico, son fácilmente fracturados al golpearse con las rocas cuando son arrastrados por las corrientes marinas, lo que dificulta su identificación. Además, puesto que la composición empleada para fabricar las aleaciones va evolucionando con el tiempo, el

conocimiento de su composición de un modo cuantitativo puede ayudarnos a su datación,<sup>16, 17</sup> para lo cual serán de gran ayuda las fuentes documentales de la época.

En el caso particular de las aleaciones basadas en Cu, se han reportado gran cantidad de estudios fundamentales centrados en minimizar el llamado efecto de fraccionamiento.<sup>18-21</sup> Este se atribuye a los efectos de matriz propios de este tipo de muestras, lo cual provoca que se comporten de modo distinto debido a las diferencias entre sus propiedades físicas y químicas, influyendo en la masa ablacionada y en aquellos procesos que tienen lugar en la pluma del plasma.<sup>22</sup> Es habitual que la línea espectral objeto de estudio sea normalizada al elemento más abundante en la muestra.<sup>23</sup> Al utilizar esta aproximación de patrón interno, se disminuye la variabilidad de la señal, lo que contribuye a minimizar los efectos de fraccionamiento. Otra posibilidad reside en normalizar respecto al valor de la intensidad de emisión del fondo del espectro *LIBS*.<sup>24</sup> Por otro lado, es necesario mencionar que la exactitud del análisis cuantitativo en aleaciones de cobre puede verse afectada por la heterogeneidad de la superficie y por la oxidación derivada de la exposición al ambiente. Estas posibles desviaciones de la ablación estequiométrica en los análisis *LIBS* de bronce cuaternarios (Cu, Pb, Sn y Zn) han sido descritas en la literatura.<sup>25</sup> Los autores remarcan que la elección adecuada de los parámetros experimentales es crucial a fin de minimizar el efecto de fraccionamiento. De hecho, las diferentes configuraciones de *DP-LIBS* (colineal, ortogonal y haz cruzado), distintas longitudes de onda (1064, 532, 355 y 266 nm) y el efecto de la duración del pulso láser (*ns*- and *fs*-) han sido ampliamente estudiados para el análisis de materiales sumergidos.<sup>26-28</sup>

Durante el análisis *LIBS in-situ* de muestras localizadas en el fondo marino, se detectó el efecto de fraccionamiento al analizar un bronce plomado a diferentes profundidades de inmersión (ver *Capítulo 2*). Este hecho es crítico, especialmente cuando se trata de una aplicación en el “mundo real”, donde las conclusiones finales sobre la historia de ese yacimiento dependen de la exactitud del resultado.

En este capítulo, se evaluará la utilización de la excitación mediante multi-pulsos como una solución para reducir los indeseables efectos de fraccionamiento observados en los análisis *LIBS* de muestras de bronce. Igualmente, la utilización del

cobre como patrón interno minimiza los efectos de matriz y las discrepancias ocasionadas por las variaciones en la masa ablacionada. Además, el uso de *MP-LIBS* evita el efecto de la presión del gas sobre la señal, mejorando los resultados proporcionados por la técnica para el análisis cuantitativo de materiales de bronce en un yacimiento real subacuático. Todo ello abre la puerta a la realización de análisis cuantitativos a través de curvas de calibración construidas en el laboratorio en un entorno atmosférico.

## 2. Experimental

### 2.1. Instrumentación

El nuevo analizador subacuático ya ha sido descrito ampliamente con anterioridad, por lo que se remite al lector al *Capítulo 4*, donde podrá encontrar todos los detalles sobre su construcción, funcionamiento y prestaciones.<sup>15</sup> Aquí, únicamente se realizará un breve recordatorio.

Este analizador permite la obtención de espectros *LIBS* de materiales situados hasta una profundidad aproximada de 50 m utilizando la sonda de muestreo que porta un buzo y que se encuentra conectada, mediante un umbilical, al módulo principal situado en la cubierta de un barco. En el interior de este último discurre un cable de fibra óptica que se encarga de guiar tanto la radiación láser como el retorno de luz procedente del plasma. Igualmente, a través de este umbilical, se suministra hacia la superficie de la muestra un flujo de gas a presión. Este gas desplaza el agua presente en la zona a analizar, lo que permite realizar el estudio en una interfase sólido-gas, con las ventajas que supone evitar el medio líquido.



## 2.2. Excitación multi-pulso

El instrumento remoto aquí empleado puede trabajar tanto una configuración de pulso simple como de multi-pulsos.<sup>15</sup> Los detalles de la excitación mediante multi-pulsos se discutieron en el *Capítulo 3*, pudiendo el lector dirigirse a dicho apartado para cualquier consulta al respecto. Igualmente, la excitación mediante multi-pulsos se encuentra bien descrita en la bibliografía.<sup>29</sup>

A modo de resumen, recuérdese que el número de pequeños pulsos que forman parte del tren total de multi-pulsos, así como su amplitud, anchura temporal y energía total del pulso, dependen del valor elegido para el *Q-switch delay*. La duración total del tren de pulsos también depende de este parámetro, variando entre 70-100  $\mu$ s. Valores inferiores a 140  $\mu$ s conducen a una excitación con más de un evento láser por disparo, mientras que retrasos mayores suponen la operación del láser en régimen de pulso simple clásico.

La anchura temporal de cada uno de los multi-pulsos es de 40 ns, excepto la del primero de ellos que dependerá del valor fijado para el *Q-switch delay*. Los mejores resultados se obtuvieron al trabajar con un ancho temporal de 21 ns para este pulso principal. Nótese que este parámetro es inferior a 10 ns en una configuración de pulso simple.

**Table 1.** Composición elemental en porcentaje (p/p) de los materiales certificados de bronce empleados para llevar a cabo el análisis *LIBS* cuantitativo.

	As (%)	Cu (%)	Sn (%)	Pb (%)	Zn (%)
<b>Bronce A</b>	0.2	78.7	7.9	7.2	6.0
<b>Bronce B</b>	0.01	82.7	0.4	2.1	14.8
<b>Bronce C</b>	4.6	95.0	0.2	0.2	0.05
<b>Bronce D</b>	0.3	80.2	9.2	10.1	0.15
<b>Bronce E</b>	0.2	92.5	0.2	7.0	0.15

### 2.3. Calibración

Para realizar el análisis cuantitativo, se utilizaron bronces de referencia certificados (*BCR – 691*) con concentraciones variables de Cu, As, Sn, Pb y Zn. Estos materiales de referencia se presentan en forma de cinco discos pulidos de 35 mm de diámetro y 2 mm de grosor. La composición de estos patrones se recoge en la Tabla 1. Los datos se obtuvieron promediando 50 disparos sobre cada posición de análisis, donde los 10 primeros se usaron únicamente para eliminar la suciedad de la superficie. Se utilizaron las líneas de emisión de Cu (I) 521.82 nm, Sn (I) 452.47 nm, Pb (I) 405.78 nm y Zn (I) 481.05 nm. Para simular condiciones reales, las muestras se introdujeron durante su análisis en un tanque de agua de 100 l de capacidad, con unas dimensiones de 35 x 80 x 41 cm.

### 3. Resultados y discusión

En la arqueología subacuática se da una circunstancia particular, los yacimientos pueden ser descubiertos a distintas profundidades. *LIBS* es sensible a la presión ambiental, lo que puede dar lugar a una respuesta analítica que proporcione resultados engañosos si no se tiene en cuenta este aspecto. Para dilucidar esta cuestión, se registró la señal *LIBS* cambiando la presión del gas suministrado por la sonda al tiempo que se mantenía constante la presión externa. Los resultados se recogen en la Figura 1, donde se han representado las intensidades de las líneas de emisión de Sn (I) a 452.47 nm, Pb (I) a 405.78 nm, Zn (I) a 481.05 nm y Cu (I) a 521.82 nm en función del diferencial de presiones ( $\Delta P$ ) entre el interior y el exterior de la sonda. Cada punto representa el promedio de 10 réplicas, cada una de ellas referida a una posición de análisis interrogada con 200 pulsos. Con fines comparativos, el experimento se realizó utilizando tanto *SP-LIBS* como *MP-LIBS*, cuyos resultados aparecen en la Figura 1A y 1B respectivamente. En ambos casos se fijó el

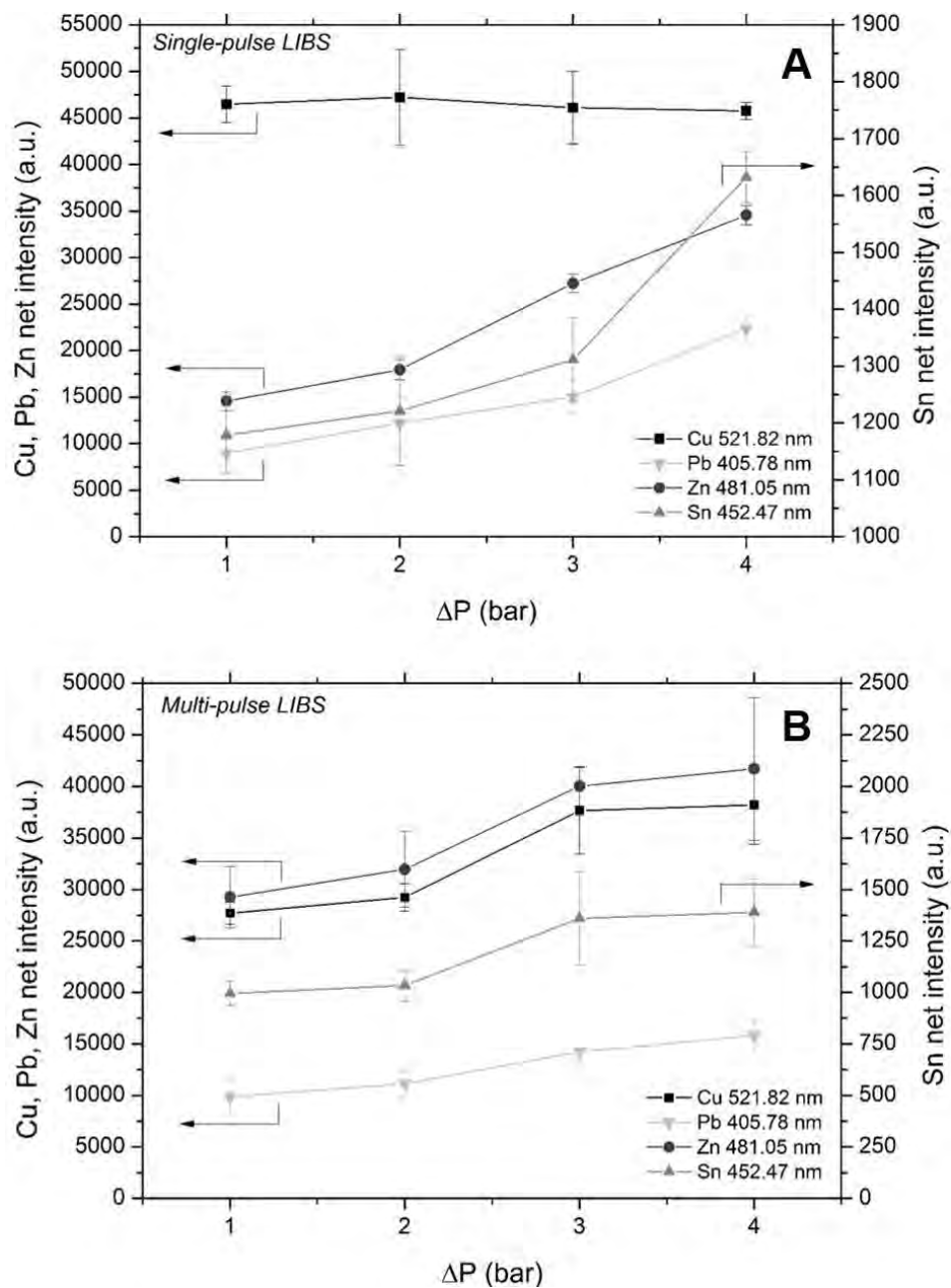


Figura 1. Intensidad neta de Cu, Pb, Zn y Sn como función de  $\Delta P$  en A) pulso simple y B) excitación mediante multi-pulsos. Los análisis se realizaron sobre la muestra Bronce A.

mismo valor de irradiancia,  $1.89 \text{ GW} / \text{cm}^2$ . Como se muestra en la Figura 1A, en pulso simple se observa un aumento de la señal para Pb, Sn y Zn al aumentar el valor de  $\Delta P$ . Sin embargo, la señal de Cu permanece prácticamente constante. Esto puede atribuirse a la mayor facilidad para ablacionar Pb, Sn y Zn, lo que da lugar a una ablación preferencial de los mismos respecto al Cu. Es decir, se está detectando la presencia del efecto de fraccionamiento debido a las diferentes propiedades físicas que influyen en los procesos de volatilización y atomización de Sn (calor latente de vaporización =  $2497 \text{ J} / \text{g}$ ;  $T_{\text{fusión}} = 232 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{ebullición}} = 2270 \text{ }^\circ\text{C}$ ), Pb (calor latente de vaporización =  $862 \text{ J} / \text{g}$ ;  $T_{\text{fusión}} = 327 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{ebullición}} = 1740 \text{ }^\circ\text{C}$ ), Zn (calor latente de vaporización =  $1748 \text{ J} / \text{g}$ ;  $T_{\text{fusión}} = 420 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{ebullición}} = 907 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y Cu (calor latente de vaporización =  $4790 \text{ J} / \text{g}$ ;  $T_{\text{fusión}} = 1083 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{ebullición}} = 2595 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Contrariamente a lo que ocurre en *SP-LIBS*, la tendencia para la señal de emisión de Pb, Sn, Zn y Cu en función de la presión es prácticamente la misma cuando se emplea *MP-LIBS*, como se ve en la Figura 1B. Esto evidencia que no existe efecto de fraccionamiento, es decir, no existe una ablación preferencial de un metal respecto al otro. Basándose en estos resultados, la Figura 2 muestra que, en el caso de la excitación mediante pulso simple, la ratio de intensidades del estaño frente al cobre cambia significativamente como función de  $\Delta P$ , mientras que se mantiene constante en el caso de la excitación mediante multi-pulsos.

Otro hecho a tener en cuenta es que se observa una ablación más eficiente al comparar las dimensiones de los cráteres obtenidos mediante *MP-LIBS* respecto a aquellos obtenidos utilizando pulso simple. En la Figura 3 se representa la profundidad de cráter en función de  $\Delta P$  para ambas configuraciones. Se observa que, excepto en el caso donde  $\Delta P = 1$ , *MP-LIBS* se caracteriza por proporcionar cráteres de mayor volumen respecto a *SP-LIBS*. Aunque la correlación entre la masa ablacionada y el volumen del cráter no es lineal, el material eyectado depende de las propiedades térmicas de la muestra y de la duración del pulso láser. En *SP-LIBS*, a altos valores de  $\Delta P$ , existe un efecto de apantallamiento debido a la alta densidad de especies presentes en el plasma cuando la pluma se encuentra más confinada sobre la superficie de la muestra.<sup>14</sup> Debido a ello, la cola del pulso calienta significativamente la

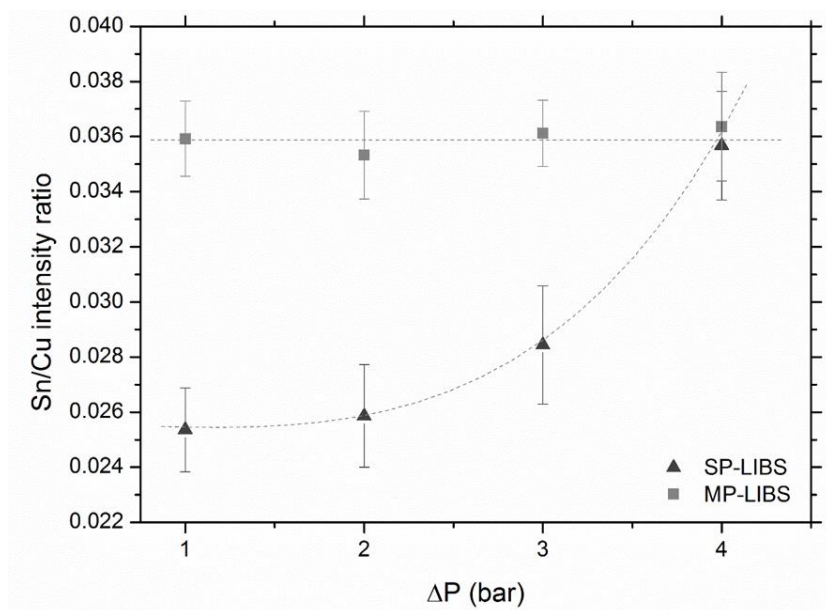


Figura 2. Intensidades de Sn normalizadas al Cu como patrón interno en función de  $\Delta P$  para SP-LIBS y MP-LIBS. Los datos de intensidades se corresponden con los mostrados en la Figura 1.

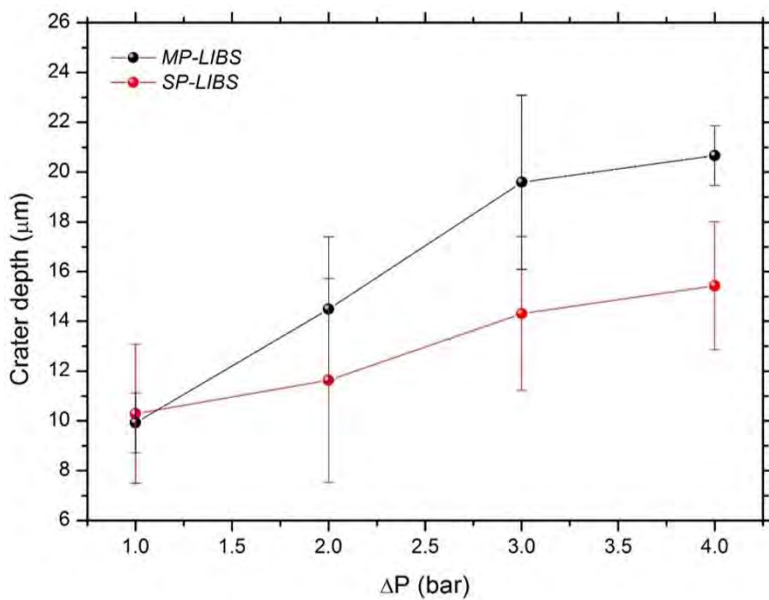


Figura 3. Profundidad de cráter, en el Bronce A, en función de  $\Delta P$  para SP-LIBS y MP-LIBS.

pluma y, en consecuencia, la cantidad de radiación que alcanza la superficie de la muestra se reduce considerablemente. Por tanto, esta cola del pulso sólo es capaz de evaporar aquellas especies más volátiles. Por lo que la pluma se enriquecerá en estos elementos. En el caso *MP-LIBS*, los plasmas generados son de mayor tamaño respecto a los obtenidos empleando pulso simple clásico. Por tanto, son plasmas menos densos que ocasionarán un menor efecto de apantallamiento, por lo que la pérdida de energía será mucho menor. Es decir, casi toda la energía del pulso puede alcanzar la superficie de la muestra, pudiendo ablacionar por igual a todos los elementos constituyentes de la misma y no únicamente a los más volátiles. La duración del pulso principal de la secuencia es mayor, lo que facilita el calentamiento y fundido de la muestra y la posterior ablación del material por parte de los sucesivos *spikes* del tren de pulsos.<sup>15, 29</sup> Además, esta secuencia de muti-pulsos ayuda a excitar el material previamente ablacionado por el primer pulso.

A la vista de estos resultados, la profundidad de inmersión es un factor a tener muy en cuenta si se trabaja en *SP-LIBS*. Para determinar la influencia de este parámetro se construyeron curvas de calibración representando el área de pico de las líneas analíticas seleccionadas en función de la composición, en % p/p, del analito en el patrón de bronce certificado. Se evaluó el efecto de la presión sobre la pendiente de estas curvas de calibración, la Figura 4 muestra estos resultados. Se observa que, aunque la linealidad de cada curva es bastante aceptable, con coeficientes de correlación mejores a 0.95, la pendiente se encuentra muy afectada por la presión de aire en el rango entre 1-4 bares.

Es sabido que existe una correlación entre la ablación de los distintos elementos presentes en la muestra y las propiedades térmicas (y energías de disociación) de estos elementos.<sup>30, 31</sup> En principio, la masa ablacionada aparecerá enriquecida en aquellos elementos con bajas energías de ionización. La Figura 5 muestra la ratio entre las intensidades de Cu y Pb a lo largo de una serie de disparos sucesivos durante el análisis *LIBS* del Bronce A (78.7 % Cu, 8 % Pb, 7.2 % Sn y 6.0 % Zn). En este patrón, la ratio de concentraciones Cu / Pb es de 9.8. Se puede observar que, durante los primeros disparos, el Pb es claramente ablacionado preferentemente tanto en *SP-LIBS*

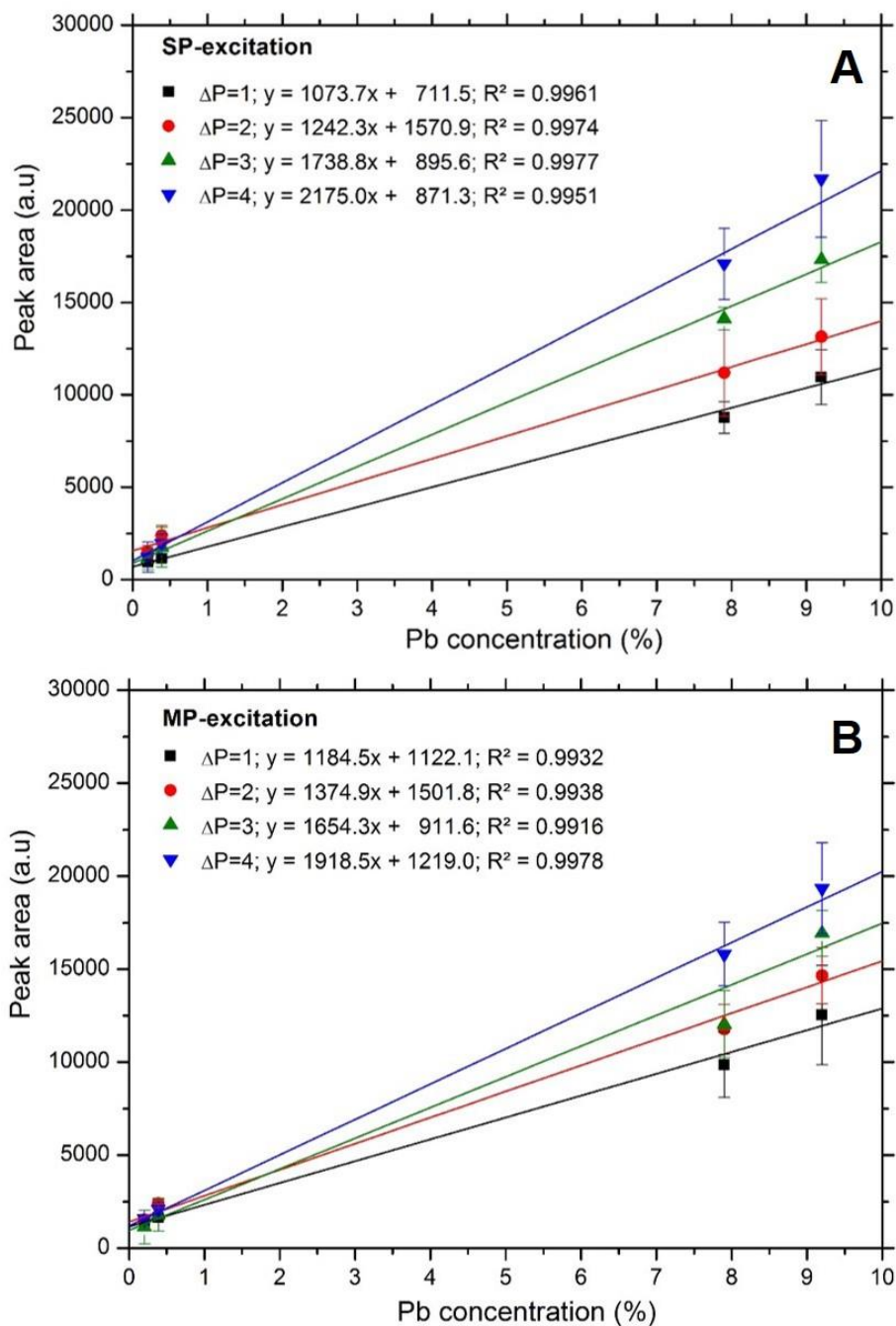


Figura 4. Curvas de calibración del Pb a distintas  $\Delta P$  en A) SP-LIBS y B) MP-LIBS.

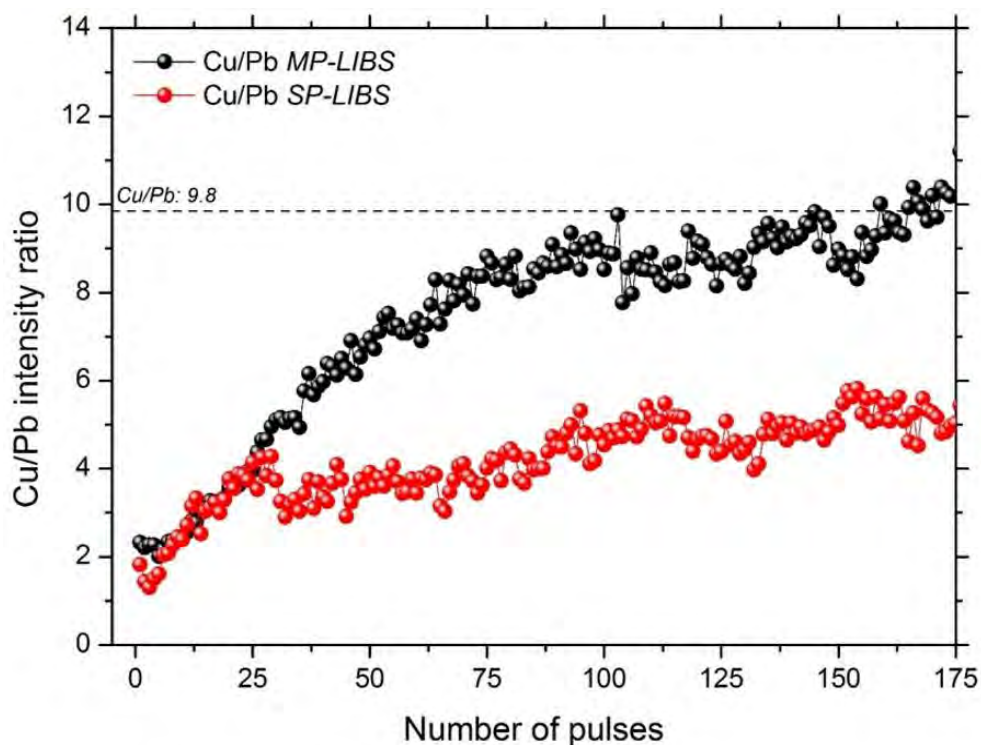


Figura 5. Ratios Cu/Pb en función del número de disparos en SP-LIBS y MP-LIBS.

como en *MP-LIBS*. Sin embargo, es necesario destacar que, en *MP-LIBS*, esta ratio se aproxima cada vez más al valor teórico estequiométrico a medida que aumenta el número de disparos. Según estos resultados, el uso de *MP-LIBS* puede mitigar los efectos de fraccionamiento y proporcionar resultados fiables en análisis cuantitativo normalizando al cobre los elementos más volátiles y utilizando un número suficiente de disparos láser.

Por otro lado, las áreas de pico de Pb, Sn y Zn se normalizaron al elemento más abundante, el Cu, usándolo como estándar interno. Las correspondientes curvas de calibración se muestran en la Figura 6. Este proceso de normalización minimiza los efectos de matriz y las discrepancias originadas por las variaciones en las masas ablacionadas. Concretamente, en *MP-LIBS* las pendientes son prácticamente coincidentes, mientras que en *SP-LIBS*, aunque también disminuye, el efecto de



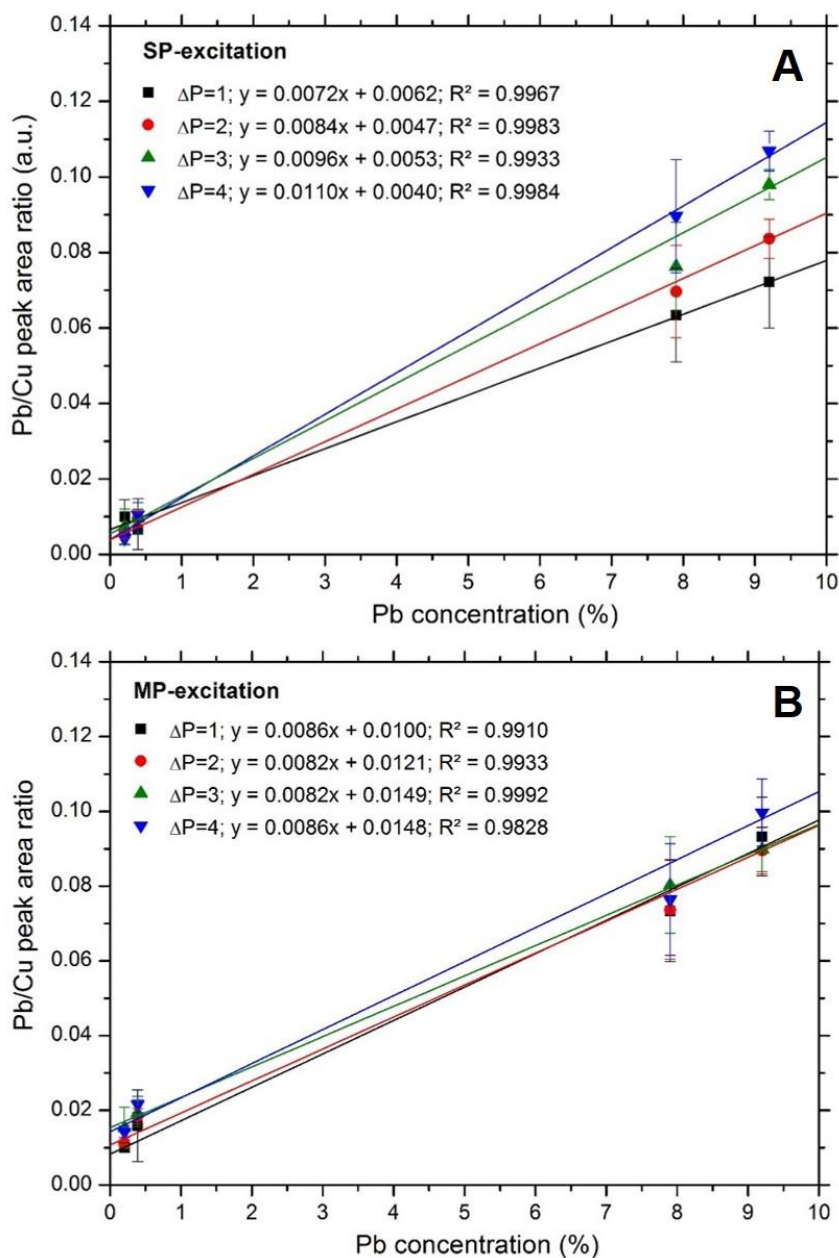


Figura 6. Curvas de calibración de Pb normalizado al Cu a distintas  $\Delta P$  en A) SP-LIBS y B) MP-LIBS.

Tabla 2. Desviación estándar relativa entre las pendientes correspondientes a las curvas de calibración calculadas como áreas de pico de Pb, Sn, Zn, Pb/Cu, Sn/Cu y Zn/Cu a diferentes presiones en *SP-LIBS* y *MP-LIBS*.

	SP-LIBS					MP-LIBS						
	Pb	Pb/Cu	Sn	Sn/Cu	Zn	Zn/Cu	Pb	Pb/Cu	Sn	Sn/Cu	Zn	Zn/Cu
<i>Slope P1</i> ( <i>R</i> <sup>2</sup> )	1073.7 (0.996)	0.0072 (0.997)	147.8 (0.907)	0.00099 (0.985)	1300.9 (0.998)	0.0129 (0.998)	1184.5 (0.993)	0.0086 (0.991)	266.8 (0.944)	0.0016 (0.999)	1877.8 (0.998)	0.0154 (0.999)
<i>Slope P2</i> ( <i>R</i> <sup>2</sup> )	1242.3 (0.997)	0.0084 (0.998)	154.5 (0.894)	0.00098 (0.978)	1139.8 (0.998)	0.0158 (0.999)	1374.9 (0.994)	0.0082 (0.993)	367.7 (0.947)	0.0017 (0.999)	3192.5 (0.999)	0.0137 (0.998)
<i>Slope P3</i> ( <i>R</i> <sup>2</sup> )	1738.8 (0.998)	0.0096 (0.993)	246.3 (0.975)	0.0013 (0.968)	2090.4 (0.994)	0.0165 (0.999)	1654.3 (0.992)	0.0082 (0.999)	398.0 (0.959)	0.0021 (0.923)	3464.9 (0.999)	0.0180 (0.994)
<i>Slope P4</i> ( <i>R</i> <sup>2</sup> )	2175.0 (0.995)	0.0110 (0.998)	365.8 (0.962)	0.0015 (0.905)	3533.8 (0.999)	0.0195 (0.999)	1918.5 (0.998)	0.0086 (0.983)	531.7 (0.937)	0.0024 (0.943)	4104.1 (0.999)	0.0182 (0.999)
<b>RSD<sub>SLOPE</sub></b>	32.0 %	17.9 %	44.6 %	23.7 %	54.2 %	16.6 %	21.0 %	2.7 %	27.9 %	18.9 %	29.6 %	13.0 %

fraccionamiento aún es claramente apreciable. Por tanto, el uso de la excitación mediante multi-pulsos prácticamente elimina el efecto de la presión sobre el análisis cuantitativo, manteniendo la estequiometría de la muestra y evitando los efectos de fraccionamiento observados cuando se utiliza pulso simple. Además, la linealidad es bastante buena a pesar de las diferencias entre las matrices de los bronce (binarios, ternarios y cuaternarios) utilizados en este estudio, con  $R^2 > 0.99$  en todos los casos. Los resultados obtenidos por *LIBS* para Pb, Sn y Zn se resumen en la Tabla 2. En esta tabla también se evalúa la precisión de *LIBS* en términos de desviación estándar relativa (RSD) entre los valores correspondientes a cada diferencial de presiones. El caso ideal correspondería a pendientes totalmente idénticas independientemente de la presión. Así, cuando se analiza el Pb mediante excitación multi-pulso, la RSD pasa del 21.0 % (sin normalizar) al 2.7 % (normalizado al Cu). Es decir, que la dependencia de la presión puede ser reducida hasta valores más que aceptables cuando se trabaja en *MP-LIBS* utilizando el Cu como patrón interno. Sin embargo, en *SP*, la dispersión entre las pendientes no pudo mejorarse más allá de un 17.9 % tras realizar la normalización al patrón interno. Para Sn y Zn, los mejores valores de RSD fueron del 18.9 % y del 13 % respectivamente tras normalizar al Cu en *MP*. A pesar de que estos valores son superiores a los obtenidos para el Pb, aún suponen una mejora considerable respecto a los valores iniciales obtenidos al realizar una calibración clásica con pulso simple.

Puesto que la construcción de una curva de calibración bajo agua no tiene sentido durante una campaña de medida en un entorno real, es interesante averiguar si es posible extrapolar estas curvas de calibración obtenidas en aire en el laboratorio con aquellos resultados obtenidos bajo agua. La Figura 7 compara, a modo de ejemplo, las curvas de calibración correspondientes al Pb obtenidas en aire y en agua fijando los mismos parámetros experimentales. Ambas curvas se construyeron con  $\Delta P = 1$  bar (que es la diferencia de presiones alcanzada por el analizador subacuático a la máxima profundidad de 50 m) utilizando la excitación mediante multi-pulsos y el Cu como patrón interno; condiciones que hemos considerado ideales anteriormente para evitar el efecto de la presión sobre las medidas. Se obtuvo una buena la linealidad de las

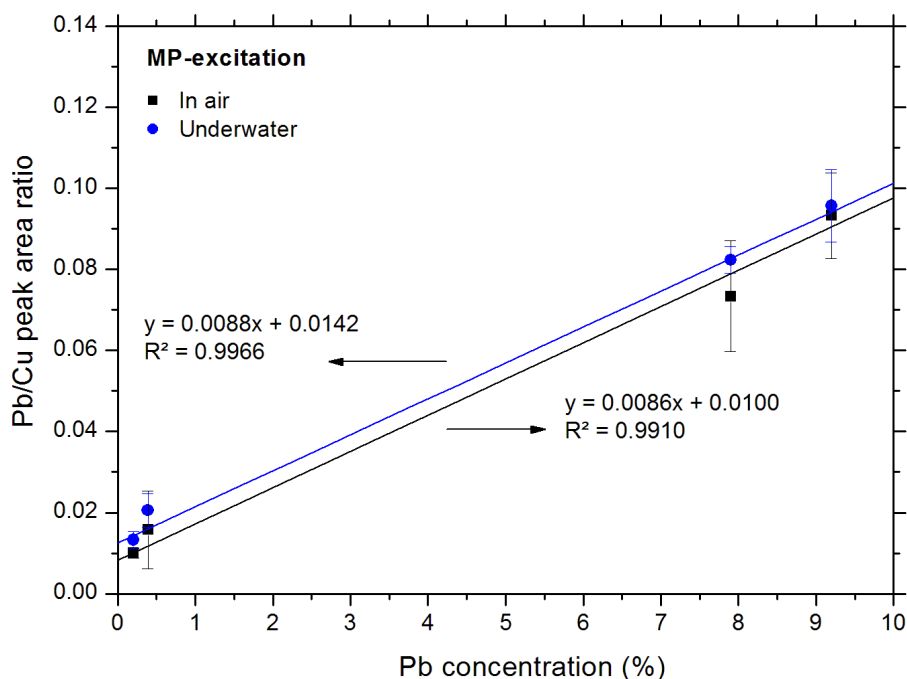


Figura 7. Curvas de calibración a  $\Delta P = 1$  bar para Pb en aire y bajo agua. Líneas de emisión de Pb (I) a 405.78 nm y Cu (I) 521.82 nm.

curvas, con valores de  $R^2$  superiores a 0.99. Como podemos observar, las pendientes de las curvas de calibración para Pb / Cu son independientes del entorno circundante (aire o agua), al encontrarse ambas en el intervalo  $0.0087 \pm 0.0001$ . Por tanto, según estos resultados, sería posible llevar a cabo el análisis cuantitativo de bronce arqueológicos sumergidos hasta 50 m de profundidad (o a cualquier otra profundidad, ya que los resultados son independientes de la presión) usando curvas de calibración construidas previamente en el laboratorio. Idénticos resultados se obtuvieron para Sn y Zn.

## 4. Conclusiones

En este capítulo se ha demostrado que es posible llevar a cabo el análisis cuantitativo de materiales de bronce sumergidos a través de curvas de calibración construidas previamente en el laboratorio en un entorno atmosférico, con independencia de la profundidad a la que se encuentren y minimizando el efecto de fraccionamiento. Esto se consiguió empleando una configuración de excitación mediante multi-pulsos y utilizando el elemento mayoritario (Cu) como patrón interno. De este modo, a pesar de utilizar diferenciales de presiones distintos, se obtuvieron curvas de calibración con pendientes idénticas, es decir, independientes de la profundidad a la que se encuentre sumergida la muestra.

Cuando, utilizando estas condiciones, se comparan las curvas correspondientes al mismo  $\Delta P$  obtenidas en aire y en agua, se observa que las pendientes son casi coincidentes. Por lo que podemos utilizar una curva construida en el laboratorio, sin necesidad de realizar las medidas bajo agua, para obtener la composición de un objeto medido a 50 m de profundidad. Esto nos permitirá obtener información sobre el yacimiento de un modo relativamente fácil, lo que puede ser clave para su catalogación. Estos resultados poseen un valor añadido, que no existe ninguna otra técnica capaz de proporcionar información composicional cuantitativa sobre los objetos localizados a profundidades marinas.

## 5. Referencias

1. F.J. Fortes, J. Moros, P. Lucena, L.M. Cabalín, J.J. Laserna, *Laser-induced breakdown spectroscopy*, Anal. Chem. 85 (2013) 640-669.
2. A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) fundamentals and applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.

3. D.W. Hahn, N. Omenetto, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Part I: Review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community*, Appl. Spectrosc. 64 (2010) 335-366.
4. D.W. Hahn, N. Omenetto, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields*, Appl. Spectrosc. 66 (2012) 347-419.
5. R.E. Russo, X. Mao, J.J. Gonzalez, V. Zorba, J. Yoo, *Laser ablation in analytical chemistry*, Anal. Chem. 85 (2013) 6162-6177.
6. V. Lazic, S. Jovičević, *Laser induced breakdown spectroscopy inside liquids: Processes and analytical aspects*, Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 101 (2014) 288-311.
7. V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzicchino, *Recognition of archeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 1014-1024.
8. F.J. Fortes, J.J. Laserna, *The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon*, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 975-990.
9. F.J. Fortes, J. Cuñat, L.M. Cabalín, J.J. Laserna, *In situ analytical assessment and chemical imaging of historical buildings using a man-portable laser system*, Appl. Spectrosc. 61 (2007) 558-564.
10. J. Cuñat, F.J. Fortes, L.M. Cabalín, F. Carrasco, M.D. Simón, J.J. Laserna, *Man-portable laser-induced breakdown spectroscopy system for in situ characterization of karstic formations*, Appl. Spectrosc. 62 (2008) 1250-1255.
11. I. Gaona, P. Lucena, J. Moros, F.J. Fortes, S. Guirado, J. Serrano, J.J. Laserna, *Evaluating the use of standoff LIBS in architectural heritage: surveying the Cathedral of Málaga*, J. Anal. At. Spectrom. 28 (2013) 810-820.
12. B. Thornton, T. Takahashi, T. Sato, T. Sakka, A. Tamura, A. Matsumoto, T. Nozaki, T. Ohki, K. Ohki, *Development of a deep-sea laser-induced breakdown spectrometer for in situ multi-element chemical analysis*, Deep Sea Res., Part I 95

- (2015) 20-36.
13. F.J. Fortes, S. Guirado, A. Metzinger, J.J. Laserna, *A study of underwater stand-off laser-induced breakdown spectroscopy for chemical analysis of objects in the deep ocean*, J. Anal. At. Spectrom. (2015) 1050-1056.
  14. S. Guirado, F.J. Fortes, V. Lazic, J.J. Laserna, *Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea*, Spectrochim. Acta Part B 74-75 (2012) 137-143.
  15. S. Guirado, F.J. Fortes, J.J. Laserna, *Elemental analysis of materials in an underwater archeological shipwreck using a novel remote laser-induced breakdown spectroscopy system*, Talanta 137 (2015) 182-188.
  16. V. Spizzichino, R. Fantoni, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy in archeometry: A review of its application and future perspectives*, Spectrochim. Acta Part B 99 (2014) 201-209.
  17. F.J. Fortes, M. Cortés, M.D. Simón, L.M. Cabalín, J.J. Laserna, *Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry*, Anal. Chim. Acta. 554 (2005) 136-143.
  18. R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, G.S. Senesi, A. De Giacomo, *Laser induced breakdown spectroscopy for elemental analysis in environmental, cultural heritage and space applications: a review of methods and results*, Sensors 10 (2010) 7434-7468.
  19. A. Elhassan, A. Giakoumaki, D. Anglos, G.M. Ingo, L. Robbiola, M.A. Harith, *Nanosecond and femtosecond laser induced breakdown spectroscopic analysis of bronze alloys*, Spectrochimica Acta Part B 63 (2008) 504-511.
  20. E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, *Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 1115-1130.
  21. R. Fantoni, L. Caneve, F. Colao, L. Fornarini, V. Lazic, V. Spizzichino, *Methodologies for laboratory laser induced breakdown spectroscopy semi-quantitative and quantitative analysis - a review*, Spectrochim. Acta Part B 63

- (2008) 1097-1108.
22. R.E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S.S. Mao, *Laser ablation in analytical chemistry-a review*, Talanta 57 (2002) 425-451.
  23. N.B. Zorov, A.A. Gorbatenko, T.A. Labutin and A.M. Popov, *A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction*, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 642-657.
  24. V. Lazic, R. Fantoni, F. Colao, A. Santagata, A. Morone, V. Spizzichino, *Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate*, J. Anal. At. Spectrom. 19 (2004) 429-436.
  25. R. Fantoni, L. Caneve, F. Colao, L. Fornarini, V. Lazic, V. Spizzichino, *Methodologies for laboratory laser induced breakdown spectroscopy semi-quantitative and quantitative analysis - a review*, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 1097-1108.
  26. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, R. Gaudiuso, R. Teghil, A. Santagata, G.P. Parisi, *ns- and fs-LIBS of copper-based-alloys: A different approach*. Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 7677-7681.
  27. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, A. Casavola, G. Colonna, O. De Pascale, M. Capitelli, *Elemental chemical analysis of submerged targets by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy*, Anal. Bioanal. Chem. 385 (2006) 303-311.
  28. S. Almagia, R. Fantoni, L. Caneve, F. Colao, L. Fornarini, A. Santagata, R. Teghil, *Use of ns and fs pulse excitation in laser-induced breakdown spectroscopy to improve its analytical performances: A case study on quaternary bronze alloys*, Spectrochim. Acta Part B 99 (2014) 185-192.
  29. S. Guirado, F.J. Fortes, L.M. Cabalin, J.J. Laserna, *Effect of pulse duration in multi-pulse excitation of silicon in laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*, Appl. Spectrosc. 68 (2014) 1060-1066.
  30. Z. Chen, *Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 14 (1999) 1823-1828.



31. C.C. Garcia, H. Lindner, K. Niemax, *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry—current shortcomings, practical suggestions for improving performance, and experiments to guide future development*, J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009) 14-26.



# Capítulo 8

## ANÁLISIS A DISTANCIA DE SÓLIDOS SUMERGIDOS MEDIANTE *STAND-OFF LIBS*

### 1. Introducción

La exploración de las profundidades marinas implica la investigación de sus condiciones físicas, químicas y biológicas.<sup>1</sup> Desde un punto de vista científico y comercial, el impacto de esta aplicación es significativo. Merece la pena mencionar que las profundidades oceánicas se encuentran entre las pocas zonas inexploradas del planeta. Así, por ejemplo, la industria minera ha puesto el foco de atención en estos espacios subacuáticos, donde es común encontrar yacimientos muy apreciados en torno a grandes áreas de nódulos polimetálicos o respiraderos hidrotermales.<sup>2</sup> En estas chimeneas hidrotermales se dan unas condiciones extremas de presión (150 - 370 bar) y temperatura (200 - 400 °C) que favorecen la formación de vetas de interés.<sup>3</sup> Así, cuando los fluidos emergentes a alta temperatura se mezclan con el agua de mar, se favorece el cambio químico haciendo que algunos compuestos precipiten dando lugar a depósitos con altos contenidos en metales tan valiosos como oro, plata, cobre, cobalto, manganeso o cinc. De este modo, se espera que la explotación geológica y mineralógica de los fondos marinos se convierta en un campo de aplicación de especial relevancia en las próximas décadas. Bajo esta perspectiva, el desarrollo de nuevos sensores químicos oceanográficos adquiere una especial relevancia.<sup>4</sup>

Actualmente, sólo aquellos métodos basados en la tecnología láser resultan apropiados para llevar a cabo el análisis *in-situ* de materiales sumergidos. En 2012 se presentó un *review* sobre los rápidos avances alcanzados por la espectroscopía Raman en todas aquellas aplicaciones relacionadas con el fondo marino.<sup>5</sup> Otra técnica que ha sido usada recientemente para realizar estudios *in-situ* bajo agua es la fluorescencia inducida por láser (*LIF*).<sup>6</sup> Sin embargo, aunque tanto Raman como *LIF* pueden ser aplicadas en este campo, no permiten obtener información sobre el contenido elemental de las muestras estudiadas. Actualmente, la espectroscopía de plasmas inducidos por láser (*LIBS*)<sup>7-9</sup> se ha convertido en una potente herramienta para las aplicaciones oceanográficas, ya que combina la mayoría de los requisitos deseables para este tipo de estudios: información multi-elemental, preparación de muestra innecesaria, rango ilimitado de materiales analizables y resultados en tiempo real.

El análisis *LIBS* de líquidos se ha investigado ampliamente desde que Cremers y cols.<sup>10</sup> publicaran un primer trabajo sobre este tema en 1984. Cuando un pulso láser se enfoca en el interior de un líquido, la interacción láser-agua provoca un rápido calentamiento del líquido seguido de una expansión súbita que da lugar a la formación de una burbuja de gas.<sup>11-13</sup> Consecuentemente, el tiempo de vida media del plasma generado es muy corto, lo que proporciona una señal bastante pobre cuando se emplea la excitación por pulso simple. Hace unos años, De Giacomo y cols.<sup>14</sup> discutieron las limitaciones de esta aproximación para el análisis de líquidos y remarcaron las ventajas de usar un sistema de doble pulso (*DP-LIBS*) demostrando que se trata de una herramienta analítica de gran valor teórico y experimental a la hora de llevar a cabo el análisis elemental tanto de muestras líquidas como de sólidos sumergidos en líquidos. Más recientemente, Lazic y cols.<sup>15</sup> examinaron los distintos procesos que tienen lugar durante la interacción láser-agua, incluyendo la formación del plasma primario y de la burbuja, la propagación de la onda de choque, la evolución del plasma secundario y algunos factores que influyen en la colección de la emisión óptica. En una segunda parte de este trabajo,<sup>16</sup> los autores explican cómo depende la señal obtenida usando *DP-LIBS* en el seno de un líquido con el retraso entre pulsos, y cómo la formación y detección del plasma secundario se ve afectado en

gran medida por la propiedades ópticas de la burbuja de vapor inducida por el primer pulso láser.

En la última década se ha comenzado a explorar la idoneidad de *LIBS* para llevar a cabo la caracterización de líquidos a presiones oceánicas.<sup>17-19</sup> Los autores simulaban la química de las corrientes hidrotermales y evaluaron las condiciones experimentales para una óptima detección de la señal. En estos trabajos se utilizó una configuración de pulso simple *LIBS*, siendo la presión máxima alcanzada en estos estudios de 270 bares. El efecto de la presión únicamente se puso de manifiesto a altas energías, donde se observó una disminución de la señal. Más tarde, en un intento de mejorar la detección de la señal, los mismos autores emplearon una configuración de doble pulso.<sup>20, 21</sup> En este sentido, se evaluaron diferentes configuraciones de doble pulso así como varias opciones para la geometría de colección del plasma. Sin embargo, bajo estas condiciones la señal conseguida fue bastante débil debido al confinamiento que afecta a la burbuja de cavitación y, consecuentemente, al plasma generado en su interior. De hecho, por encima de los 100 bares de presión, *DP-LIBS* pierde eficiencia y su uso deja de estar indicado para esta aplicación particular. Por tanto, cuando las presiones son elevadas, es preferible elegir una configuración de pulso simple, obteniéndose espectros de líquidos con buena calidad. Más recientemente, se demostró que el uso de láseres de nanosegundo de larga duración mejoraba en gran medida la calidad de los espectros obtenidos en el análisis de líquidos mediante *SP-LIBS*,<sup>22-24</sup> e incluso los correspondientes a sólidos sumergidos.<sup>25</sup> Basándose en estos estudios, la Universidad de Tokio incorporó un láser de pulso largo en una sonda cilíndrica incorporada en el brazo articulado de un vehículo operado remotamente (ROV).<sup>26</sup> Mediante este prototipo se analizó, en modo local (no en una configuración *stand-off*), tanto el agua de mar como depósitos minerales localizados a más de 1000 m de profundidad.

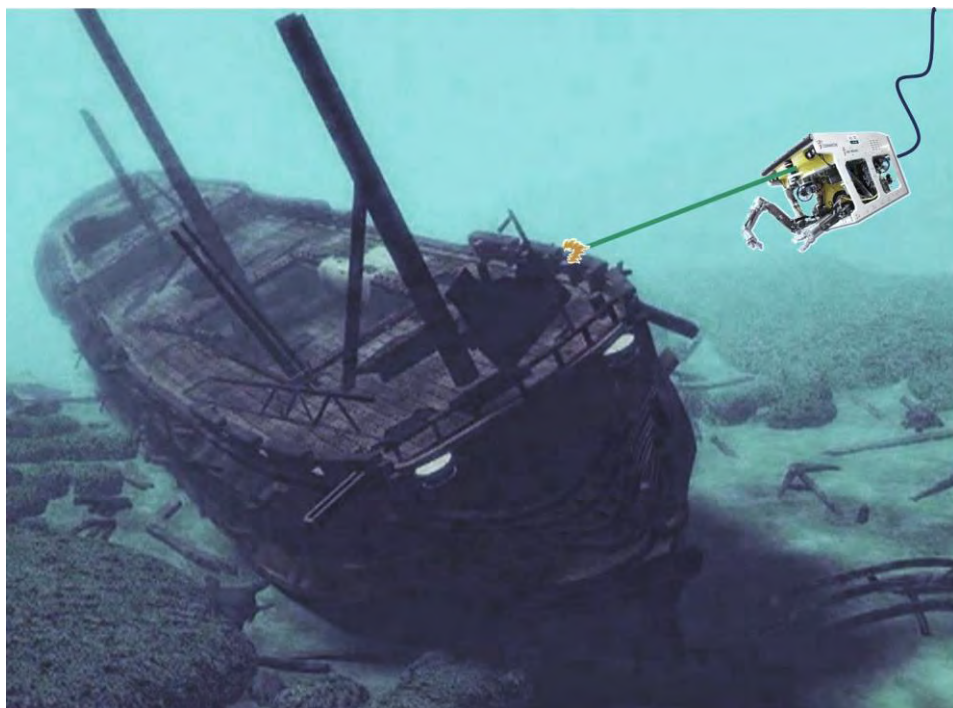
Actualmente, una de las áreas de mayor interés en el ámbito del estudio del Patrimonio Cultural es la caracterización de aquellos objetos presentes en la gran cantidad de yacimientos arqueológicos sumergidos que se conocen hasta la fecha.

En 2012, el Laboratorio Láser de la Universidad de Málaga publicó el primer

análisis *LIBS* submarino de muestras sólidas.<sup>27</sup> Estos estudios han sido explicados con detalle en el *Capítulo 2* de esta memoria. Más recientemente se presentó un nuevo analizador *LIBS* subacuático mejorado basado en la transmisión de trenes de pulsos a través de 55 m de fibra óptica (ver *Capítulo 4*). Las capacidades de este instrumento se pusieron a prueba durante una campaña de medida realizada en la Bahía de Cádiz, donde se analizó un pecio situado a 17 m de profundidad<sup>28</sup> (ver *Capítulo 5*).

Ya se ha explicado cómo *LIBS* permite analizar sólidos bajo agua gracias al guiado de radiación láser a través de una fibra óptica implementada en un equipo remoto. Por el momento, la única limitación de este instrumento es la profundidad que es capaz de alcanzar: 50 m. Por tanto, se debe seguir trabajando en esa dirección para conseguir alcanzar yacimientos de minerales situados a 3000 ó 4000 m de profundidad. Obviamente, no es viable construir un equipo remoto que contenga una fibra óptica de 4 Km. Eso sólo deja una opción, enviar el equipo completo a esas profundidades. A la vista de la bibliografía existente, sería posible adaptar e integrar un sistema de análisis *LIBS* a distancia (*ST-LIBS*) basado en una configuración *DP-LIBS* en un vehículo submarino operado remotamente (ROV) que permita el análisis de la muestra de interés a distancia variable. En la Figura 1 se muestra una recreación de esta prueba de concepto. Las consideraciones básicas sobre el diseño de un instrumento de *ST-LIBS* ya han sido reportadas<sup>29</sup> e, igualmente, se ha aplicado este tipo de instrumentos en aplicaciones tan demandadas y tan dispares como la seguridad, la ciencia forense, el estudio del Patrimonio Cultural, los procesos industriales, el control medioambiental o la exploración planetaria.<sup>30</sup> Durante los últimos años, se han discutido nuevas ideas sobre los factores causantes de la variabilidad observada en la emisión espectral de *ST-LIBS*.<sup>31</sup> El reto planteado implica enfocar un pulso láser sobre el objetivo distante, al tiempo que debe transmitirse a través del medio acuoso. Posteriormente, la transmisión de la luz emitida por el plasma inducido por el láser retorna al sistema de detección. La principal motivación de este trabajo es aumentar el conocimiento que se tiene actualmente sobre el análisis *LIBS* realizado en una configuración de campo abierto bajo agua.

Desde nuestro conocimiento, hasta la fecha no se ha descrito ningún otro estudio



*Figura 1. Prueba de concepto del análisis subacuático a altas profundidades. Un vehículo operado remotamente sería capaz de descender varios kilómetros para analizar el objeto a distancia*

respecto a este tema. El desarrollo de este tipo de tecnología daría lugar a toda una tesis en su totalidad. Por ello, lo que aquí se pretende es sentar las bases de dichos estudios, optimizando las condiciones experimentales en el laboratorio. De este modo, se ha conseguido demostrar por primera vez la capacidad de *stand-off LIBS* (ST-LIBS) para el análisis a distancia de muestras sumergidas. Para ello, se han desarrollado varios experimentos en el laboratorio dentro de un tanque de agua para estudiar, por ejemplo, la transmisión de la radiación láser a través del agua o el efecto que tienen sobre la señal parámetros tales como la temperatura del agua o la distancia recorrida por el láser en el seno del agua.

## 2. Experimental

En la Figura 2 se muestra esquemáticamente el montaje empleado para llevar a cabo los estudios bajo agua mediante *ST-LIBS*. En resumen, se empleó un sistema láser *Q-switch* Nd:YAG (Quantel Brilliant-b Twins) operando a una longitud de onda de 532 nm. Cada fuente láser dispone de una energía máxima de salida de 400 mJ / pulso, una frecuencia de repetición de 10 Hz y una duración de pulso de 5.5 ns. El sistema de doble pulso contiene dos fuentes de excitación láser sincronizadas y controladas por dos generadores de pulsos y retrasos que permiten modificar los parámetros experimentales, tales como el retraso de adquisición, la energía por pulso y la separación temporal entre los dos pulsos láser. Ambos haces se encuentran alineados y solapados espacialmente. Usando un espejo son guiados hacia un *beam expander* 4X para aumentar el diámetro del haz a fin de mejorar el enfoque posterior del mismo. Tras incidir sobre un espejo dicróico (*Lambda Research Optics, Inc.*, con alta reflectividad para 532 nm a 45° y transparente a la emisión del plasma) es dirigido hacia una lente de enfoque cuya focal se seleccionaba en función de la distancia que debía recorrer el haz bajo agua hasta alcanzar la muestra. Para simular las condiciones de análisis en un entorno marino real, la muestra se introdujo en un tanque de agua de 100 litros de capacidad de dimensiones 35 x 80 x 41 cm. La muestra se situó perpendicularmente al haz incidente sobre una etapa que permitía desplazarla en las tres direcciones del espacio. La energía fijada para cada uno de los pulsos fue de 160 mJ para el primero y de 200 mJ para el segundo, trabajando a una frecuencia de repetición de 2 Hz. Para evitar la acumulación de partículas ablacionadas frente a la posición de análisis, las cuales pueden entorpecer la llegada de los siguientes pulsos hasta la superficie de la muestra, se hizo recircular el agua en las proximidades de la muestra utilizando una pequeña bomba peristáltica trabajando a un ritmo de 10 litros por minuto.

La emisión del plasma se observó a lo largo del eje óptico a través del espejo dicróico, siendo enfocada mediante una lente de cuarzo plano-convexa sobre una fibra óptica (2 m de longitud, 600  $\mu\text{m}$  de diámetro,  $\text{NA}=0.22$ ) que dirigía la



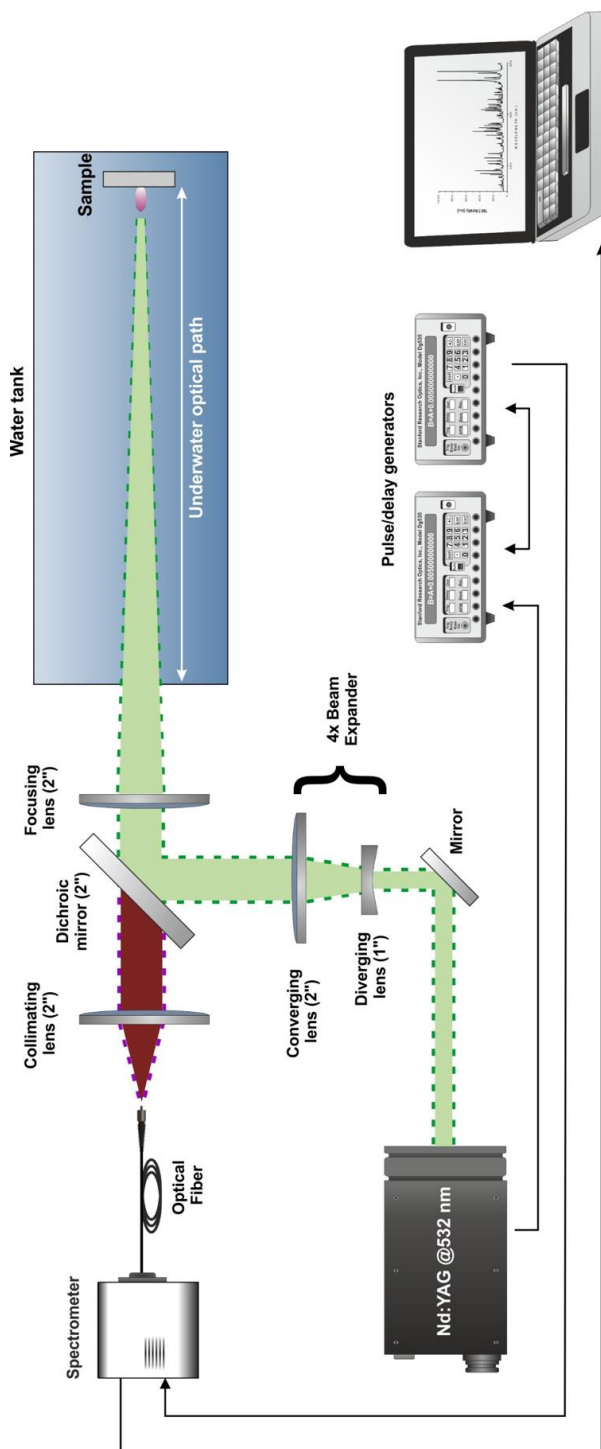


Figura 2. Sistema experimental de doble pulso usado para los estudios sobre ST-LIBS bajo agua.

información hacia el espectrómetro para traducirla a su correspondiente espectro de emisión. El espectrómetro se basa en un esquema Czerny-Turner cruzado y posee una red de difracción de 1200 líneas / mm (Avantes, modelo *AvaSpec-2048-USB2*) Esta configuración proporciona una resolución espectral entre 0.1-0.2 nm/pixel en el rango espectral entre 300-550 nm. Se utilizó el *software* AvaSoft para el control del espectrómetro. La señal de emisión fue corregida substrayendo la corriente oscura del detector adquirida usando las mismas condiciones experimentales. Además, la fuente de emisión láser fue controlada externamente mediante un generador de pulsos y retrasos (*Stanford Research Optics, modelo DG535*), el cual permitía sincronizar ambos pulsos láser y controlar el retraso de adquisición y el retraso entre pulsos.

### 3. Resultados y discusión

Para una aplicación subacuática, un sensor *LIBS* capaz de llevar a cabo el análisis a distancia de muestras de interés en tiempo real podría suponer un gran avance respecto a la tecnología oceanográfica de la que se dispone actualmente. Aunque, sobre el papel, el único requerimiento es disponer de acceso óptico a la muestra, aplicar *ST-LIBS* al medio subacuático es todo un reto. *ST-LIBS* implica el guiado de un pulso láser a través de un medio líquido y su enfoque hacia una muestra situada a distancia. Además, la luz procedente del plasma inducido debe ser recogida por el sistema de detección.

#### 3.1. Optimización de las condiciones temporales

El uso de *DP-LIBS* en configuración colineal parece ser la mejor manera de afrontar el análisis bajo agua mediante *ST-LIBS*.<sup>14, 32</sup> El efecto mecánico más importante resultante de la interacción entre un pulso simple y una muestra sumergida es la

formación de una burbuja de cavitación. La dinámica de esta burbuja inducida por láser se ha estudiado mediante fotografía rápida y *shadowgraphy* entre otras técnicas.<sup>15, 16</sup> La burbuja de cavitación se expande hasta alcanzar su radio máximo cientos de microsegundos tras la acción del primer pulso láser. A partir de ese momento, la burbuja se contrae y comienza a colapsarse.<sup>14</sup> Cuando llega el segundo pulso, el plasma se expande en el interior de la burbuja. Las características del pulso láser, tales como su longitud de onda, su duración y la fluencia que deposita sobre la superficie de la muestra, determinan en gran medida el tiempo de vida de la burbuja y su radio máximo. Bajo estas circunstancias, optimizar las condiciones temporales se vuelve algo crítico, ya que es necesario trabajar en el momento de máxima expansión de la burbuja para mejorar la sensibilidad del espectro de emisión. Además, debido a la ablación, se acumula un gran número de partículas suspendidas frente a la posición de análisis, lo que produce el *scattering* del láser con la consecuente disminución de la fluencia del mismo.

En este experimento se estudió la influencia del retraso entre pulsos ( $\Delta t$ ) sobre la intensidad de la señal al analizar una lámina de aluminio. Los resultados se presentan en la Figura 3A. El retraso de adquisición fue previamente optimizado en 700 ns. Para estos estudios se seleccionó la línea espectral Al (I) 394.51 nm, mientras que el camino óptico recorrido bajo agua fue de 10 cm. Como puede observarse, la mayor intensidad y la mayor resolución espectral (líneas más estrechas) se consiguieron en torno a los 520  $\mu s$ , lo que debe coincidir con la máxima expansión de la burbuja inducida por el primero de los dos pulsos. Los espectros adquiridos durante la expansión de la burbuja de cavitación ( $\Delta t < 520 \mu s$ ) mostraron un ancho de línea sustancialmente mayor que aquellos correspondientes al valor óptimo, lo que puede apreciarse en la Figura 3B. Este hecho puede ser consecuencia del confinamiento que sufre el plasma y que es menos acusado en el momento de máxima expansión de la burbuja de cavitación (520  $\mu s$ ).<sup>14</sup> A  $\Delta t > 520 \mu s$ , durante el colapso de la burbuja, el comportamiento del ancho de línea es similar al observado durante la fase de expansión de la burbuja de cavitación.

Como ya hemos mencionado, la dinámica de la cavitación de la burbuja depende

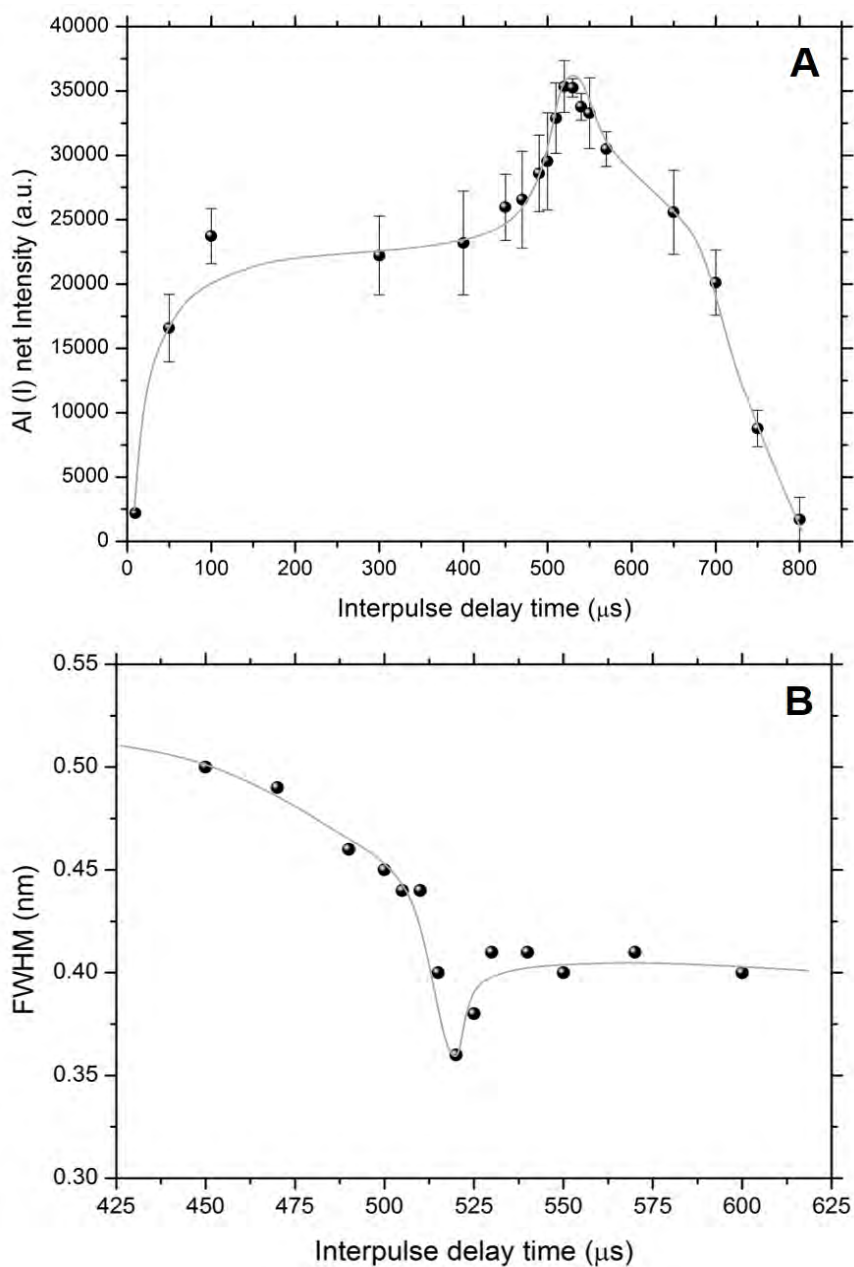


Figura 3. A) Influencia del retraso inter-pulsos sobre la señal LIBS y B) ancho de línea asociado a la emisión espectral de Al (I) 394.51 nm.

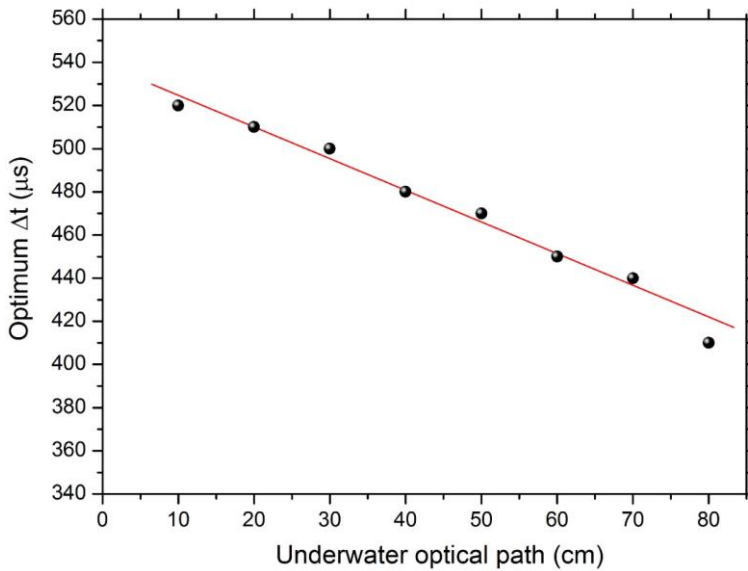


Figura 4. Influencia de la longitud del camino óptico bajo agua sobre el valor del retraso óptimo entre ambos pulsos.

mucho de las características del pulso láser. Así, el valor óptimo de  $\Delta t$  disminuye claramente al aumentar la longitud del camino óptico recorrido bajo agua, tal y como se refleja en la Figura 4. Se puede observar que, cuando la distancia recorrida bajo agua es de 10 cm, el valor óptimo para el retraso entre pulsos resultó ser de 520  $\mu s$ , mientras que, cuando esta distancia aumenta hasta los 80 cm, el retraso óptimo entre los pulsos se sitúa en torno a los 400  $\mu s$ . Además, la formación del plasma en el interior de un líquido presenta una menor eficiencia comparada con un entorno gaseoso. Esto se debe a que parte de la radiación es absorbida por el medio (invirtiéndose en vaporizar el líquido) y al *scattering* que sufre la radiación como consecuencia de las partículas suspendidas en el líquido. Estos efectos se acentúan más a mayores distancias. Puesto que la formación del plasma depende de la evolución de la burbuja de cavitación provocada por la acción del primer pulso láser, una disminución de la fluencia del láser afectará al tiempo de vida y al radio máximo de la burbuja y, consecuentemente, al valor óptimo de  $\Delta t$  en el que el segundo pulso interacciona con la máxima expansión de la burbuja de cavitación. Bajo nuestras

condiciones experimentales, el tiempo de vida de la burbuja es considerablemente largo, del orden de varios cientos de microsegundos, mientras que la duración del plasma inducido es solo de unos pocos microsegundos.

### 3.2. Efecto de la temperatura del agua sobre la señal *LIBS*

El interés por la exploración de las profundidades oceánicas obliga a suponer un escenario extremo en referencia a las condiciones de presión y temperatura. Para determinar la influencia que puede llegar a tener la temperatura sobre la señal *LIBS* se mantuvo la presión constante a 1 bar y se disminuyó la temperatura del agua en un rango desde 21 hasta 2 °C. En la Figura 5A se muestra la influencia de la temperatura del agua sobre la señal *LIBS*. En este estudio, la presión de trabajo no excedió de 1 bar en el rango de temperatura de 2°C a 21°C. La temperatura del agua se fue enfriando secuencialmente grado a grado añadiendo hielo al tanque. La temperatura fue apropiadamente homogeneizada en todo el volumen de agua con el objetivo de asegurar que la temperatura en las proximidades de la muestra era la misma que en el resto del tanque. La muestra de aluminio se posiciono en el interior del tanque sobre una etapa traslacional XYZ. La línea espectral seleccionada para este estudio fue Al (I) a 394.41 nm mientras que el rango de trabajo fue 30 cm. Cada punto del gráfico representa la intensidad promedio de 5 espectros tomados a la misma temperatura. Con propósitos comparativos, los datos se representan conjuntamente con una termoclina, la cual indica cómo varía la temperatura del agua a medida que aumenta la profundidad de inmersión. Concretamente, la termoclina elegida corresponde a la zona intertropical del Pacífico, donde se encuentran las mayores profundidades oceánicas. En este caso no se está considerando el efecto de las altas presiones soportadas a esas profundidades como consecuencia de la columna de agua correspondiente. Estos estudios se realizarán próximamente utilizando una cámara de altas presiones diseñada para tal propósito. Como se observa en la figura, la intensidad de la señal cae rápidamente en el rango entre 21 a 14 °C. A partir de aquí,

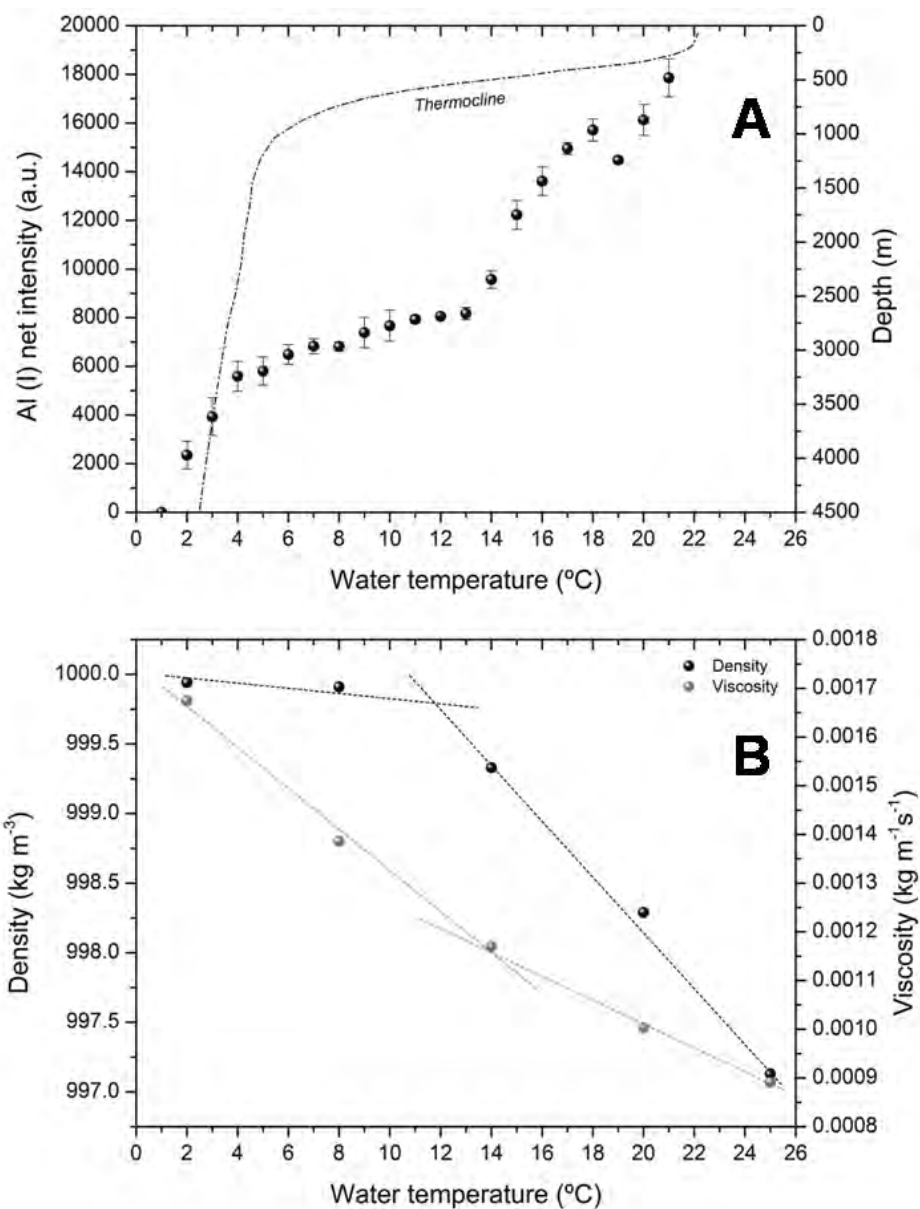


Figura 5. A) Efecto de la temperatura del agua sobre la señal LIBS. Se representa igualmente la termoclina con propósitos comparativos. B) Variación de la densidad y de la viscosidad del agua en función de la temperatura de la misma.

la pendiente se suaviza y la señal decrece gradualmente hasta los 2 °C. Según la termoclina, los datos adquiridos a 2 °C serían equivalentes a realizar una medida a una profundidad aproximada de entre 3500 y 4000 m. Esto puede atribuirse tanto a la disminución de la masa ablacionada como al cambio que experimentan las propiedades físicas del agua o incluso a ambos efectos. Un gran porcentaje de la energía del pulso láser se invierte en vaporizar el líquido circundante, por lo que únicamente una porción de la radiación incidente se utiliza para ablacionar el material. Esto hace que la formación del plasma en el seno de un líquido sea poco eficiente. A baja temperatura, este efecto es incluso más acusado debido a que el gradiente de temperatura es mayor y a la elevada difusividad térmica del aluminio,  $84.18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ .<sup>33, 34</sup> Por tanto, la disminución de señal observada a baja temperatura puede explicarse, hasta cierto punto, como una consecuencia del escaso material ablacionado debido a que la energía que alcanza a la muestra se disipa rápidamente en el aluminio antes de poder invertirse en arrancar el material. Por otra parte, puesto que las características del plasma dependen en gran medida de la evolución de la burbuja inducida por el primer pulso láser, es lógico pensar que la señal se pueda ver afectada si se produce una variación en las propiedades físicas del agua, ya que esto influirá sobre la dinámica de la expansión de la burbuja.<sup>35</sup> En agua, el índice de refracción  $n$  es directamente proporcional a la salinidad y a la presión, e inversamente proporcional a la temperatura. En principio, un cambio en el índice de refracción afectaría a las condiciones focales del haz. Sin embargo, a presión atmosférica, los valores tabulados para  $n$  son de 1.334 a 0 °C y de 1.333 a 20 °C. Por lo tanto, la variación es despreciable, lo que descarta por completo esta posibilidad. Por otra parte, la disminución de la temperatura también afecta a otras propiedades del agua, tales como la densidad y la viscosidad, como puede observarse en la Figura 5B. De hecho, ambos parámetros son inversamente proporcionales a la temperatura. Como se observa, en el rango de 14 °C a 2 °C, la densidad del agua se acerca a su máximo,  $999.94 \text{ kg m}^{-3}$ . Por otro lado, la viscosidad aumenta un 27 % (desde  $0.96 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$  hasta  $1.17 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) en el rango entre 22 °C y 14 °C, mientras que en el rango comprendido entre 14 °C y 2 °C el incremento es de aproximadamente del 43 %.



Estos datos son compatibles con el cambio de pendiente observado en la Figura 5A. Estas variaciones sí son lo suficientemente acusadas como para afectar a la dinámica de la burbuja de cavitación, frenando su expansión e incrementando el tiempo necesario para alcanzar su radio máximo. Puesto que el valor utilizado para  $\Delta t$  es el mismo durante todo el experimento, cuando disminuye la temperatura el segundo pulso deja de interactuar con el sólido en el punto de máxima expansión de la burbuja, por lo que el aumento de señal debido a la configuración de doble pulso se vuelve menos eficiente.

### 3.3. Camino óptico bajo agua y señal LIBS

A fin de evaluar la viabilidad de *ST-LIBS* para llevar a cabo la exploración del fondo marino, se evaluó la respuesta analítica en función de la distancia recorrida por la radiación láser en el seno del agua antes de alcanzar la muestra. Es necesario señalar que la distancia focal en agua es mayor que en aire debido al mayor índice de refracción del agua. Por tanto, es necesario realizar un ajuste cuidadoso de las condiciones focales para cada una de las distancias investigadas dentro del agua. La Figura 6 muestra cómo disminuye la señal al aumentar el camino óptico recorrido por la radiación láser bajo agua. En *ST-LIBS*, este efecto se podría atribuir a una combinación de factores relacionados tanto con la formación del plasma como con la colección de la luz procedente del mismo.<sup>29-31</sup> Respecto a la formación del plasma, la intensidad de un plasma inducido por láser es directamente proporcional a la irradiancia,  $I$ , concentrada sobre un área puntual sobre el objeto distante, tal como se refleja en la *ecuación (1)* de la Figura 7. El mínimo diámetro ( $d$ ) alcanzable en este punto al enfocar un haz láser de tipo Gaussiano puede calcularse usando la *ecuación (2)* mostrada en la misma figura, donde  $\lambda$  es la longitud de onda del láser;  $M^2$  es el parámetro que mide la calidad del haz láser;  $r$  es la distancia a la muestra y  $D$  es el diámetro del haz en la óptica de enfoque. Sustituyendo el valor de  $d$  según la *ecuación (2)* en la *ecuación (1)* es posible reescribir esta última como se muestra en la

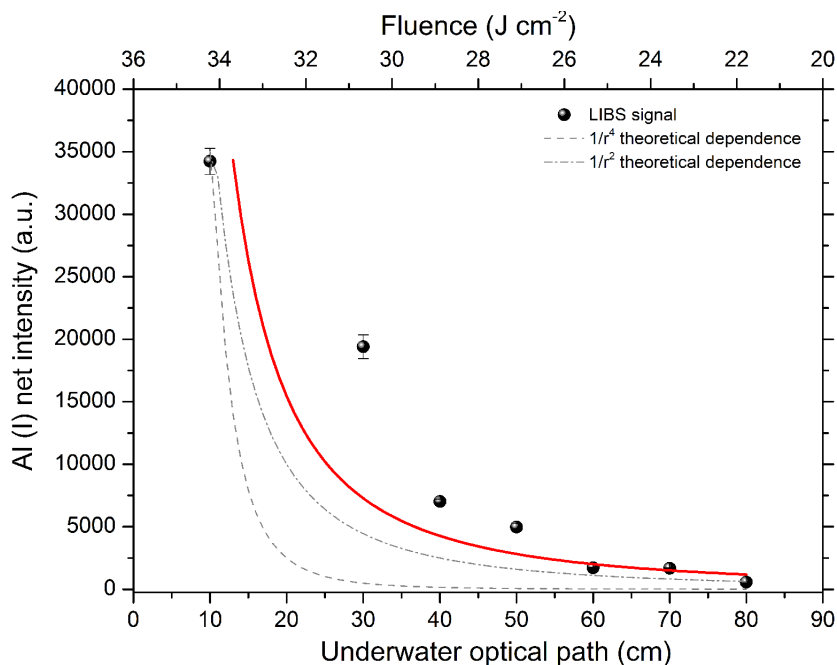


Figura 6. Influencia de la longitud del camino óptico bajo agua sobre la señal LIBS. Cada punto corresponde al promedio de 5 réplicas, cada una de las cuales es el resultado de promediar la intensidad neta de la línea de emisión Al (I) a 394.51 nm a lo largo de una serie de 25 pulsos. Con fines comparativos, se muestran además las funciones teóricas  $1/r^2$  y  $1/r^4$ .

$$I = \frac{F}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad (1)$$

$$d = \frac{4\lambda M^2 r}{\pi D} \quad (2)$$

$$I = \frac{F\pi D^2}{4\lambda^2 M^4 r^2} \quad (3)$$

Figura 7. La ecuación (3) muestra la dependencia de la irradiancia (I) con el mínimo diámetro (d) del haz en el punto de enfoque. Dicha ecuación se obtuvo por sustitución de (2) en (1).

ecuación (3). Estas expresiones se refieren a los estudios realizados en aire a presión atmosférica. En la ecuación (3) se observa que, al aumentar la distancia recorrida bajo agua, la irradiancia debería disminuir con  $1/r^2$ , y consecuentemente, la señal LIBS, debería disminuir con el inverso del cuadrado de la distancia. Para estudiar si el tamaño del *spot* afecta a la dependencia de la irradiancia con la longitud del camino óptico bajo agua, se tomaron detalles fotográficos de los cráteres correspondientes a cada una de las distancias estudiadas bajo agua. En la Figura 8 se muestran los cráteres obtenidos tras recorrer 10 cm y 80 cm bajo agua. Como se puede observar, el tamaño del *spot* es idéntico para todo el rango operacional, 500  $\mu\text{m}$ , evidenciando que este factor es despreciable en un rango de trabajo inferior a 80 cm. Sin embargo, las diferencias en la morfología de ambos cráteres son más que evidentes. Mientras que a 10 cm la forma del cráter es uniforme y la zona afectada es clara, a 80 cm la morfología

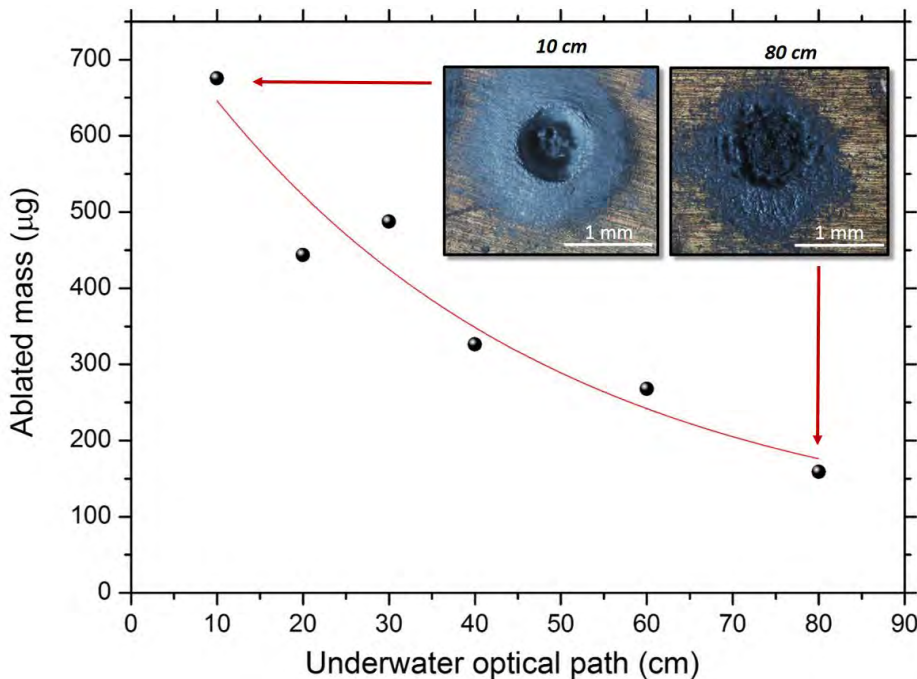


Figura 8. Comportamiento de la masa ablacionada en función del camino óptico recorrido a través del agua. El ajuste corresponde a un polinomio cuadrático. Se incluyen detalles fotográficos de los cráteres obtenidos a 10 y 80 cm.

es irregular y presenta redeposición de material sobre el anillo del cráter. Además, la tasa de ablación a 10 cm resultó ser de  $20 \mu\text{m} / \text{pulso}$ , siendo inferior a  $6 \mu\text{m} / \text{pulso}$  a 80 cm. Por otro lado, la luz recogida por la óptica de colección procedente de una muestra situada a distancia  $r$  es proporcional al ángulo sólido de colección y, por tanto, decae con el inverso del cuadrado de la distancia. Esto concuerda con los resultados experimentales mostrados en la Figura 6, donde la curva de tendencia depende de  $1 / r^{1.9}$ , un valor muy próximo al descrito por el factor geométrico de colección ( $1 / r^2$ ).

Además de los factores geométricos, es necesario considerar la atenuación del haz láser y de la luz del plasma debida a la absorción y al *scattering* causado tanto por la materia particulada como por el agua. Debido a la absorción del agua, únicamente una parte de la radiación consigue alcanzar la superficie de la muestra. El coeficiente de absorción del agua ( $\alpha$ ) para la radiación de 532 nm es mínimo,  $0.00022 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, bajo las condiciones experimentales utilizadas, se midió una atenuación del 42 % a lo largo de un camino óptico de 80 cm debido a la presencia de materia particulada en el agua. Así, a pesar de que las condiciones focales no cambiaron sustancialmente (ver Figura 8), la fluencia sobre la superficie de la muestra se redujo considerablemente desde  $34 \text{ J cm}^{-2}$  a 10 cm hasta  $22 \text{ J cm}^{-2}$  a 80 cm. El procedimiento experimental utilizado para medir la atenuación que sufre la radiación láser bajo agua hasta alcanzar la muestra se esquematiza en la Figura 9. Se midió la energía a cada lado de cada una de las paredes de vidrio del tanque de agua, resultando una absorción del 10 % para cada una de ellas. Conocido este valor, se procedió a medir la energía de la radiación láser antes de entrar en el tanque y después de abandonarlo por el extremo opuesto tras atravesar la masa de agua y las dos paredes del tanque. De este modo se estableció que, en promedio, la radiación de 532 nm se atenuaba un 0.53 % por cada centímetro recorrido bajo agua o, lo que es lo mismo,  $-0.03 \text{ dB cm}^{-1}$ . Este valor, relativamente pequeño de atenuación, contrasta con el correspondiente para 1064 nm, el cual se estableció en  $-0.56 \text{ dB cm}^{-1}$ . Motivo por el cual no es posible utilizar la radiación de 1064 nm en una configuración *stand-off* bajo agua.

En la Figura 8 también se describe el comportamiento de la masa ablacionada en

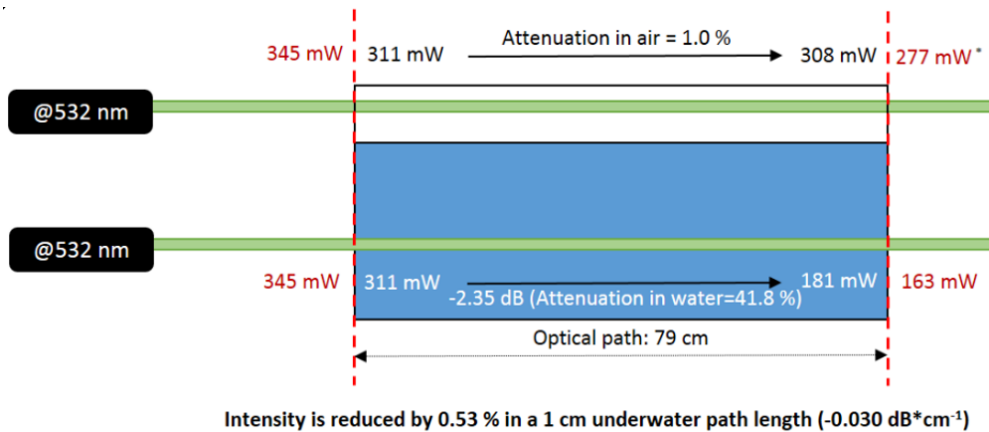


Figura 9. Medida de la atenuación sufrida por la radiación de 532 nm a través del agua. Dicha atenuación se estableció en 0.53% por cada centímetro recorrido en el interior de este medio.

función de la longitud del camino óptico recorrido bajo agua. Estos valores se calcularon teniendo en cuenta la morfología del cráter usando un microscopio metalográfico invertido previamente calibrado. Como se observa, el comportamiento de la masa ablacionada se ajusta a un polinomio cuadrático, indicando un comportamiento diferente al observado por la señal *LIBS* (Figura 6). Sin embargo, existe una correlación entre la intensidad de la señal y la masa ablacionada, de modo que cuanto mayor es el camino óptico recorrido bajo agua, menor es la fluencia y, consecuentemente, menor es la emisión de señal.

Para demostrar que es posible llevar a cabo el análisis bajo de agua mediante *ST-LIBS*, en la Figura 10 se muestra el espectro correspondiente a un forro de barco del siglo XIX analizado bajo agua a 80 cm de distancia. En dicho espectro se observa claramente que se trata de un forro de plomo. Nunca antes había podido adquirirse el espectro *LIBS* de una muestra sumergida siendo necesario que tanto la radiación láser como la luz del plasma resultante atravesaran una masa de agua de 80 cm de espesor. Los resultados que aquí se presentan demuestran el potencial de *ST-LIBS* para la caracterización química de materiales sumergidos a distancia, así como la posibilidad de integrar la tecnología *LIBS* en un vehículo operado remotamente como se ilustra en la Figura 1. Esta aplicación puede considerarse como una nueva frontera para la

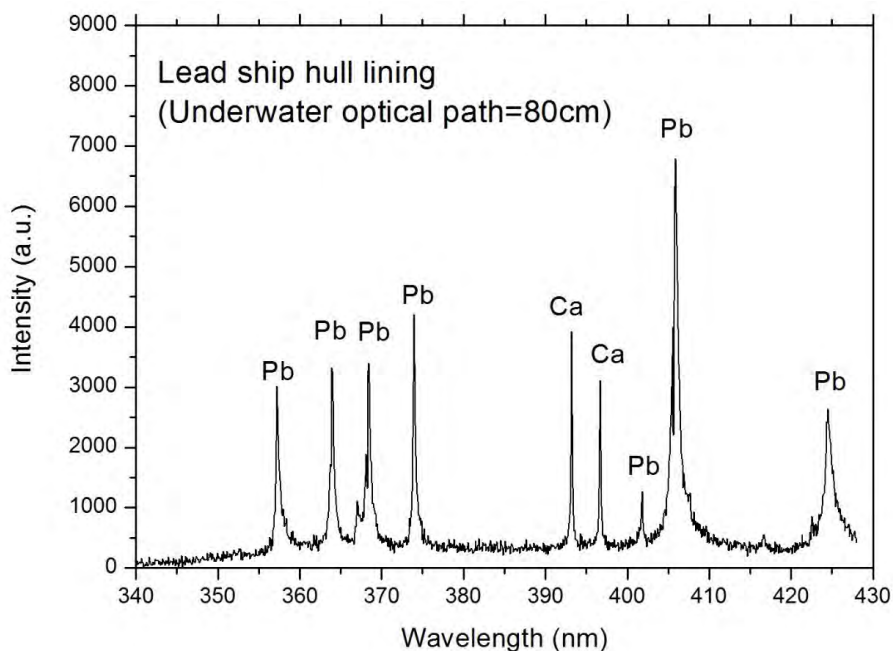


Figura 10. Espectro adquirido bajo agua a 80 cm de distancia mediante ST-LIBS. La muestra es un forro de plomo perteneciente a un barco hundido en el siglo XIX.

técnica y abre la puerta a la investigación de materias tan dispares e importantes como, por ejemplo, la exploración geológica, la investigación de la arqueología subacuática a profundidades oceánicas o la inspección de tuberías de gas o petróleo en el lecho marino.

#### 4. Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado, por primera vez, el potencial de *ST-LIBS* para la caracterización química de sólidos sumergidos. Esta aplicación es un gran desafío y puede considerarse como una nueva frontera para la técnica, siendo la configuración de doble pulso la mejor alternativa para llevarla a cabo. Usando una muestra de

aluminio, se optimizaron las condiciones experimentales para su análisis a distancia bajo agua. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando un retraso entre pulsos ( $\Delta t$ ) entre 420-520  $\mu s$  en función de la distancia recorrida por la radiación láser en el seno del agua. Así, cuanto menor sea la distancia, mayor será el valor de  $\Delta t$ . Este valor óptimo coincide, en cada caso, con el máximo de la burbuja de expansión. Igualmente, se estudió la dependencia de la señal LIBS con la temperatura del agua, produciéndose una abrupta disminución de la emisión al enfriar el agua desde 21 °C hasta 14 °C. La pendiente se suaviza si la temperatura continúa bajando hasta los 3 °C. Si consideramos la distancia que debe recorrer la radiación láser en el seno del agua, la señal disminuye al aumentar este camino óptico. Esto se debe a la disminución de la fluencia sobre la superficie de la muestra, provocada por la absorción de energía que tiene lugar en el agua. Los resultados conseguidos son muy prometedores y sugieren la posibilidad de integrar esta tecnología en el interior de un ROV para caracterizar químicamente objetos situados hasta 4000 m de profundidad.

## 5. Referencias

1. F.J. Millero, *Chemical Oceanography*, CRC Press, Taylor & Francis group, USA, 2013.
2. D.S. Cronan, *Handbook of marine mineral deposits*, CRC Press, Taylor & Francis group, USA, 2000.
3. C.R. German, K.L. Von Damm, *Hydrothermal processes in Treatise on geochemistry* (Eds. H.D. Holl and K.K. Turekian), Pergamon, Oxford (2003) 181-222.
4. R.D. Prien, *The future of chemical in situ sensors*, Mar. Chem. 107 (2007) 422-432.
5. X. Zhang, W.J. Kirkwood, P.M. Walz, E.T. Peltzer, P.G. Brewer, *A review of advances in deep-ocean Raman spectroscopy*, Appl. Spectrosc. 66 (2012) 237-249.
6. R. Fantoni, R. Barbini, F. Colao, D. Ferrante, L. Fiorani, A. Palucci, *Integration of two lidar fluorosensor payloads in submarine ROV and flying UAV platforms*,

- EARSel eProc., 3 (2004) 43-53.
7. F.J. Fortes, J. Moros, P. Lucena, L.M. Cabalín, J.J. Laserna, *Laser-induced breakdown spectroscopy*, Anal. Chem. 85 (2013) 640-669.
  8. D.W. Hahn, N. Omenetto, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community*, Appl. Spectrosc. 64 (2010) 335-366.
  9. D.W. Hahn, N. Omenetto, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields*, Appl. Spectrosc. 66 (2012) 347-419.
  10. D.A. Cremers, L.J. Radziemski, T.R. Loree, *Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark*, Appl. Spectrosc. 38 (1984) 721-726.
  11. V. Lazic, S. Jovicevic, M. Carpanese, *Laser induced bubbles inside liquids: Transient optical properties and effects on a beam propagation*, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 054101.
  12. B. Thornton, T. Takahashi, T. Ura, T. Sakka, *Cavity formation and material ablation for single-pulse laser-ablated solids immersed in water at high pressure*, Appl. Phys. Express 5 (2012) 102402.
  13. V. Lazic, S. Jovicevic, *Laser induced breakdown spectroscopy inside liquids: Processes and analytical aspects*, Spectrochim. Acta Part B 101 (2014) 288-311.
  14. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, M. Capitelli, *From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples*, Spectrochim. Acta Part B 62 (2007) 721-738.
  15. V. Lazic, J.J. Laserna, S. Jovicevic, *Insights in the laser-induced breakdown spectroscopy signal generation underwater using dual pulse excitation — Part I: Vapor bubble, shockwaves and plasma*, Spectrochim. Acta Part B 82 (2013) 42-49.
  16. V. Lazic, J.J. Laserna, S. Jovicevic, *Insights in the laser induced breakdown spectroscopy signal generation underwater using dual pulse excitation — Part II: Plasma emission intensity as a function of interpulse delay*, Spectrochim. Acta



- Part B At. 82 (2013) 50-59.
17. M. Lawrence-Snyder, J. Scaffidi, S. Michael Angel, A.P.M. Michel, A.D. Chave, *Laser-induced breakdown spectroscopy of high-pressure bulk aqueous solutions*, Appl. Spectrosc., 60 (2006) 786-790.
  18. A.P.M. Michel, A.D. Chave, *Single pulse laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: interrelationship of gate delay and pulse energy*, Appl. Optics 47 (2008) G122-130.
  19. A.P.M. Michel, M. Lawrence-Snyder, S.M. Angel, A.D. Chave, *Laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: evaluation of key measurement parameters*, Appl. Optics 46 (2007) 2507-2515.
  20. A.P.M. Michel, A.D. Chave, *Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: interrelationship of gate delay, pulse energies, interpulse delay, and pressure*, Appl. Optics. 47 (2008) G131-143.
  21. M. Lawrence-Snyder, J. Scaffidi, S.M. Angel, A.P.M. Michel, A.D. Chave, *Sequential-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of high-pressure bulk aqueous solutions*, Appl. Spectrosc. 61 (2007) 171-176.
  22. B. Thornton, T. Sakka, T. Masamura, A. Tamura, T. Takahashi, A. Matsumoto, *Longduration nano-second single pulse lasers for observation of spectra from bulk liquids at high hydrostatic pressures*, Spectrochim. Acta B 97 (2014) 7-12.
  23. B. Thornton, T. Sakka, T. Takahashi, A. Tamura, T. Masamura, A. Matsumoto, *Spectroscopic measurements of solids immersed in water at high pressure using a long-duration nanosecond laser pulse*, Appl. Phys. Express 6 (2013) 08240.
  24. T. Sakka, S. Masai, K. Fukami, Y.H. Ogata, *Spectral profile of atomic emission lines and effects of pulse duration on laser ablation in liquid*, Spectrochim. Acta B 64 (2009) 981-985.
  25. T. Sakka, H. Oguchi, S. Masai, K. Hirata, Y.H. Ogata, *Use of a long-duration ns pulse for efficient emission of spectral lines from the laser ablation plume in water*, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 061120.
  26. B. Thornton, T. Takahashi, T. Sato, T. Sakka, A. Tamura, A. Matsumoto, T. Nozaki, T. Ohki, K. Ohki, *Development of a deep-sea laser-induced breakdown*

- spectrometer for in situ multi-element chemical analysis*, Deep-Sea Research I 95 (2015) 20-36.
- 27.S. Guirado, F.J. Fortes, V. Lazic, J.J. Laserna, *Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea*, Spectrochim. Acta Part B 74-75 (2012) 137-143.
  - 28.S. Guirado, F.J. Fortes, J.J. Laserna, *Elemental analysis of materials in an underwater archeological shipwreck using a novel remote laser-induced breakdown spectroscopy system*, Talanta 137 (2015) 182-188.
  - 29.S. Palanco, C. López-Moreno, J.J. Laserna, *Design, construction and assessment of a field-deployable laser-induced breakdown spectrometer for remote elemental sensing*, Spectrochim. Acta Part B 61 (2006) 88-95.
  - 30.F.J. Fortes, J.J. Laserna, *The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon*, Spectrochim. Acta Part B 65 (2010) 975-990.
  - 31.I. Gaona, J. Moros, J.J. Laserna, *New insights into the potential factors affecting the emission spectra variability in standoff LIBS*, J. Anal. At. Spectrom. 28 (2013) 1750-1759.
  - 32.A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Colao, R. Fantoni, *Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach*, Spectrochim. Acta Part B 59 (2004) 1431-1438.
  - 33.A. Semerok, C. Dutouquet, *Ultrashort double pulse laser ablation of metals*, Thin Solid Films 453-454 (2004) 501-505.
  - 34.K. Amponsah-Manager, N. Omenetto, B.W. Smith, I.B. Gornushkin, J.D. Winefordner, *Microchip laser ablation of metals: investigation of the ablation process in view of its application to laser-induced breakdown spectroscopy*, J. Anal. At. Spectrom. 20 (2005) 544-551.
  35. X. Liu, Y. Hou, X. Liu, J. He, J. Lu, X. Ni, *Oscillation characteristics of a laser-induced cavitation bubble in water at different temperatures*, Optik 122 (2011) 1254-1257.



# Conclusiones



De acuerdo con los objetivos planteados inicialmente, los resultados obtenidos y las conclusiones individuales expuestas en los distintos capítulos de esta memoria, se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

1. Por primera vez, se ha demostrado la utilidad de *LIBS* para el reconocimiento e identificación *in-situ* de materiales sumergidos a decenas de metros de profundidad. Para ello se empleó un instrumento *LIBS* remoto basado en el guiado de radiación láser (en una configuración de pulso simple) a través de un cable de fibra óptica, permitiendo analizar objetos situados hasta 30 m de profundidad.
2. En el laboratorio, se han optimizado los parámetros experimentales y las condiciones de operación óptimas para la obtención de espectros de materiales sumergidos: ángulo de incidencia de la sonda, retraso de adquisición, presión del gas suministrado a la sonda y distancia focal, entre otros.
3. Se ha evaluado el efecto de la profundidad de inmersión sobre la señal *LIBS* en un entorno real. A medida que aumenta la profundidad, se reduce la diferencia entre las presiones en el interior y en el exterior de la sonda. Esto provoca una disminución de la señal *LIBS*. A pesar de ello, la identificación de materiales metálicos a 30 m de profundidad se llevó a cabo con éxito.

4. Se han conseguido fusionar las ventajas de la excitación multi-pulso con las posibilidades que ofrece el guiado de la radiación láser a través de fibra óptica. Así es posible transportar altas dosis de energía a través de un cable de fibra óptica (introduciendo en la misma hasta 95 mJ / pulso), lo que permite analizar incluso aquellas muestras que ofrecían mayor dificultad como cerámicas, hueso o roca. Además, el uso de *MP-LIBS* ha supuesto una mejora de la transmisión de energía a través de los 55 m de cable de fibra óptica, pasando del 50 % en *SP-LIBS* al 74 % en *MP-LIBS*.
5. A la vista de los resultados obtenidos, tanto la interacción *láser-muestra* como la interacción *láser-plasma* deben ser tenidas en cuenta para comprender mejor todos los procesos involucrados en *MP-LIBS*. Por lo tanto, los dos mecanismos no son competitivos, y tanto las elevadas tasas de ablación como el aumento observado en la señal *LIBS* deben ser atribuidos a un proceso cooperativo entre ellos.
6. Se ha diseñado y construido, con todas las ventajas que ofrece la excitación mediante multi-pulsos, un analizador subacuático transportable capaz de analizar, de modo remoto, sólidos sumergidos hasta 50 m de profundidad.
7. Por primera vez se ha demostrado la capacidad de *LIBS* para llevar a cabo el reconocimiento e identificación de material arqueológico en un yacimiento subacuático real: el pecio del “*Bucentaure*” hundido en el Océano Atlántico.
8. Se ha demostrado que es posible llevar a cabo el análisis cuantitativo de materiales de bronce sumergidos a través de curvas de calibración construidas previamente en el laboratorio en un entorno atmosférico, con independencia de la profundidad a la que se encuentren y minimizando el efecto de fraccionamiento típicamente observado en las mismas.


9. Se ha demostrado, por primera vez, el potencial de *stand-off LIBS* para la caracterización química de sólidos sumergidos. Los resultados conseguidos sugieren la posibilidad de integrar esta tecnología en el interior de un ROV para caracterizar químicamente objetos situados hasta 4000 m de profundidad.





# ***Anexo 1:***

***Convención para la protección del  
patrimonio cultural subacuático  
(UNESCO)***









**CONVENTION ON THE  
PROTECTION OF THE UNDERWATER CULTURAL HERITAGE**

UNESCO  
Paris, 2 November 2001

## CONVENTION ON THE PROTECTION OF THE UNDERWATER CULTURAL HERITAGE

The General Conference of the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, meeting in Paris from 15 October to 3 November 2001, at its 31st session,

Acknowledging the importance of underwater cultural heritage as an integral part of the cultural heritage of humanity and a particularly important element in the history of peoples, nations, and their relations with each other concerning their common heritage,

Realizing the importance of protecting and preserving the underwater cultural heritage and that responsibility therefor rests with all States,

Noting growing public interest in and public appreciation of underwater cultural heritage,

Convinced of the importance of research, information and education to the protection and preservation of underwater cultural heritage,

Convinced of the public's right to enjoy the educational and recreational benefits of responsible non-intrusive access to *in situ* underwater cultural heritage, and of the value of public education to contribute to awareness, appreciation and protection of that heritage,

Aware of the fact that underwater cultural heritage is threatened by unauthorized activities directed at it, and of the need for stronger measures to prevent such activities,

Conscious of the need to respond appropriately to the possible negative impact on underwater cultural heritage of legitimate activities that may incidentally affect it,

Deeply concerned by the increasing commercial exploitation of underwater cultural heritage, and in particular by certain activities aimed at the sale, acquisition or barter of underwater cultural heritage,

Aware of the availability of advanced technology that enhances discovery of and access to underwater cultural heritage,

Believing that cooperation among States, international organizations, scientific institutions, professional organizations, archaeologists, divers, other interested parties and the public at large is essential for the protection of underwater cultural heritage,

Considering that survey, excavation and protection of underwater cultural heritage necessitate the availability and application of special scientific methods and the use of suitable techniques and equipment as well as a high degree of professional specialization, all of which indicate a need for uniform governing criteria,

– 2 –

Realizing the need to codify and progressively develop rules relating to the protection and preservation of underwater cultural heritage in conformity with international law and practice, including the UNESCO Convention on the Means of Prohibiting and Preventing the Illicit Import, Export and Transfer of Ownership of Cultural Property of 14 November 1970, the UNESCO Convention for the Protection of the World Cultural and Natural Heritage of 16 November 1972 and the United Nations Convention on the Law of the Sea of 10 December 1982,

Committed to improving the effectiveness of measures at international, regional and national levels for the preservation *in situ* or, if necessary for scientific or protective purposes, the careful recovery of underwater cultural heritage,

Having decided at its twenty-ninth session that this question should be made the subject of an international convention,

Adopts this second day of November 2001 this Convention.

### Article 1 – Definitions

For the purposes of this Convention:

1. (a) “Underwater cultural heritage” means all traces of human existence having a cultural, historical or archaeological character which have been partially or totally under water, periodically or continuously, for at least 100 years such as:
  - (i) sites, structures, buildings, artefacts and human remains, together with their archaeological and natural context;
  - (ii) vessels, aircraft, other vehicles or any part thereof, their cargo or other contents, together with their archaeological and natural context; and
  - (iii) objects of prehistoric character.
- (b) Pipelines and cables placed on the seabed shall not be considered as underwater cultural heritage.
- (c) Installations other than pipelines and cables, placed on the seabed and still in use, shall not be considered as underwater cultural heritage.
2. (a) “States Parties” means States which have consented to be bound by this Convention and for which this Convention is in force.
- (b) This Convention applies *mutatis mutandis* to those territories referred to in Article 26, paragraph 2(b), which become Parties to this Convention in accordance with the conditions set out in that paragraph, and to that extent “States Parties” refers to those territories.

– 3 –

3. “UNESCO” means the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.
4. “Director-General” means the Director-General of UNESCO.
5. “Area” means the seabed and ocean floor and subsoil thereof, beyond the limits of national jurisdiction.
6. “Activities directed at underwater cultural heritage” means activities having underwater cultural heritage as their primary object and which may, directly or indirectly, physically disturb or otherwise damage underwater cultural heritage.
7. “Activities incidentally affecting underwater cultural heritage” means activities which, despite not having underwater cultural heritage as their primary object or one of their objects, may physically disturb or otherwise damage underwater cultural heritage.
8. “State vessels and aircraft” means warships, and other vessels or aircraft that were owned or operated by a State and used, at the time of sinking, only for government non-commercial purposes, that are identified as such and that meet the definition of underwater cultural heritage.
9. “Rules” means the Rules concerning activities directed at underwater cultural heritage, as referred to in Article 33 of this Convention.

## **Article 2 – Objectives and general principles**

1. This Convention aims to ensure and strengthen the protection of underwater cultural heritage.
2. States Parties shall cooperate in the protection of underwater cultural heritage.
3. States Parties shall preserve underwater cultural heritage for the benefit of humanity in conformity with the provisions of this Convention.
4. States Parties shall, individually or jointly as appropriate, take all appropriate measures in conformity with this Convention and with international law that are necessary to protect underwater cultural heritage, using for this purpose the best practicable means at their disposal and in accordance with their capabilities.
5. The preservation *in situ* of underwater cultural heritage shall be considered as the first option before allowing or engaging in any activities directed at this heritage.
6. Recovered underwater cultural heritage shall be deposited, conserved and managed in a manner that ensures its long-term preservation.
7. Underwater cultural heritage shall not be commercially exploited.

– 4 –

8. Consistent with State practice and international law, including the United Nations Convention on the Law of the Sea, nothing in this Convention shall be interpreted as modifying the rules of international law and State practice pertaining to sovereign immunities, nor any State's rights with respect to its State vessels and aircraft.

9. States Parties shall ensure that proper respect is given to all human remains located in maritime waters.

10. Responsible non-intrusive access to observe or document *in situ* underwater cultural heritage shall be encouraged to create public awareness, appreciation, and protection of the heritage except where such access is incompatible with its protection and management.

11. No act or activity undertaken on the basis of this Convention shall constitute grounds for claiming, contending or disputing any claim to national sovereignty or jurisdiction.

#### **Article 3 – Relationship between this Convention and the United Nations Convention on the Law of the Sea**

Nothing in this Convention shall prejudice the rights, jurisdiction and duties of States under international law, including the United Nations Convention on the Law of the Sea. This Convention shall be interpreted and applied in the context of and in a manner consistent with international law, including the United Nations Convention on the Law of the Sea.

#### **Article 4 – Relationship to law of salvage and law of finds**

Any activity relating to underwater cultural heritage to which this Convention applies shall not be subject to the law of salvage or law of finds, unless it:

- (a) is authorized by the competent authorities, and
- (b) is in full conformity with this Convention, and
- (c) ensures that any recovery of the underwater cultural heritage achieves its maximum protection.

#### **Article 5 – Activities incidentally affecting underwater cultural heritage**

Each State Party shall use the best practicable means at its disposal to prevent or mitigate any adverse effects that might arise from activities under its jurisdiction incidentally affecting underwater cultural heritage.



– 5 –

#### **Article 6 – Bilateral, regional or other multilateral agreements**

1. States Parties are encouraged to enter into bilateral, regional or other multilateral agreements or develop existing agreements, for the preservation of underwater cultural heritage. All such agreements shall be in full conformity with the provisions of this Convention and shall not dilute its universal character. States may, in such agreements, adopt rules and regulations which would ensure better protection of underwater cultural heritage than those adopted in this Convention.
2. The Parties to such bilateral, regional or other multilateral agreements may invite States with a verifiable link, especially a cultural, historical or archaeological link, to the underwater cultural heritage concerned to join such agreements.
3. This Convention shall not alter the rights and obligations of States Parties regarding the protection of sunken vessels, arising from other bilateral, regional or other multilateral agreements concluded before its adoption, and, in particular, those that are in conformity with the purposes of this Convention.

#### **Article 7 – Underwater cultural heritage in internal waters, archipelagic waters and territorial sea**

1. States Parties, in the exercise of their sovereignty, have the exclusive right to regulate and authorize activities directed at underwater cultural heritage in their internal waters, archipelagic waters and territorial sea.
2. Without prejudice to other international agreements and rules of international law regarding the protection of underwater cultural heritage, States Parties shall require that the Rules be applied to activities directed at underwater cultural heritage in their internal waters, archipelagic waters and territorial sea.
3. Within their archipelagic waters and territorial sea, in the exercise of their sovereignty and in recognition of general practice among States, States Parties, with a view to cooperating on the best methods of protecting State vessels and aircraft, should inform the flag State Party to this Convention and, if applicable, other States with a verifiable link, especially a cultural, historical or archaeological link, with respect to the discovery of such identifiable State vessels and aircraft.

#### **Article 8 – Underwater cultural heritage in the contiguous zone**

Without prejudice to and in addition to Articles 9 and 10, and in accordance with Article 303, paragraph 2, of the United Nations Convention on the Law of the Sea, States Parties may regulate and authorize activities directed at underwater cultural heritage within their contiguous zone. In so doing, they shall require that the Rules be applied.

– 6 –

**Article 9 – Reporting and notification  
in the exclusive economic zone and on the continental shelf**

1. All States Parties have a responsibility to protect underwater cultural heritage in the exclusive economic zone and on the continental shelf in conformity with this Convention.

Accordingly:

- (a) a State Party shall require that when its national, or a vessel flying its flag, discovers or intends to engage in activities directed at underwater cultural heritage located in its exclusive economic zone or on its continental shelf, the national or the master of the vessel shall report such discovery or activity to it;
  - (b) in the exclusive economic zone or on the continental shelf of another State Party:
    - (i) States Parties shall require the national or the master of the vessel to report such discovery or activity to them and to that other State Party;
    - (ii) alternatively, a State Party shall require the national or master of the vessel to report such discovery or activity to it and shall ensure the rapid and effective transmission of such reports to all other States Parties.
2. On depositing its instrument of ratification, acceptance, approval or accession, a State Party shall declare the manner in which reports will be transmitted under paragraph 1(b) of this Article.
3. A State Party shall notify the Director-General of discoveries or activities reported to it under paragraph 1 of this Article.
4. The Director-General shall promptly make available to all States Parties any information notified to him under paragraph 3 of this Article.
5. Any State Party may declare to the State Party in whose exclusive economic zone or on whose continental shelf the underwater cultural heritage is located its interest in being consulted on how to ensure the effective protection of that underwater cultural heritage. Such declaration shall be based on a verifiable link, especially a cultural, historical or archaeological link, to the underwater cultural heritage concerned.

**Article 10 – Protection of underwater cultural heritage  
in the exclusive economic zone and on the continental shelf**

1. No authorization shall be granted for an activity directed at underwater cultural heritage located in the exclusive economic zone or on the continental shelf except in conformity with the provisions of this Article.
2. A State Party in whose exclusive economic zone or on whose continental shelf underwater cultural heritage is located has the right to prohibit or authorize any activity directed at such heritage to prevent interference with its sovereign rights or jurisdiction as provided for by international law including the United Nations Convention on the Law of the Sea.
3. Where there is a discovery of underwater cultural heritage or it is intended that activity shall be directed at underwater cultural heritage in a State Party's exclusive economic zone or on its continental shelf, that State Party shall:
  - (a) consult all other States Parties which have declared an interest under Article 9, paragraph 5, on how best to protect the underwater cultural heritage;
  - (b) coordinate such consultations as "Coordinating State", unless it expressly declares that it does not wish to do so, in which case the States Parties which have declared an interest under Article 9, paragraph 5, shall appoint a Coordinating State.
4. Without prejudice to the duty of all States Parties to protect underwater cultural heritage by way of all practicable measures taken in accordance with international law to prevent immediate danger to the underwater cultural heritage, including looting, the Coordinating State may take all practicable measures, and/or issue any necessary authorizations in conformity with this Convention and, if necessary prior to consultations, to prevent any immediate danger to the underwater cultural heritage, whether arising from human activities or any other cause, including looting. In taking such measures assistance may be requested from other States Parties.
5. The Coordinating State:
  - (a) shall implement measures of protection which have been agreed by the consulting States, which include the Coordinating State, unless the consulting States, which include the Coordinating State, agree that another State Party shall implement those measures;
  - (b) shall issue all necessary authorizations for such agreed measures in conformity with the Rules, unless the consulting States, which include the Coordinating State, agree that another State Party shall issue those authorizations;



– 8 –

- (c) may conduct any necessary preliminary research on the underwater cultural heritage and shall issue all necessary authorizations therefor, and shall promptly inform the Director-General of the results, who in turn will make such information promptly available to other States Parties.

6. In coordinating consultations, taking measures, conducting preliminary research and/or issuing authorizations pursuant to this Article, the Coordinating State shall act on behalf of the States Parties as a whole and not in its own interest. Any such action shall not in itself constitute a basis for the assertion of any preferential or jurisdictional rights not provided for in international law, including the United Nations Convention on the Law of the Sea.

7. Subject to the provisions of paragraphs 2 and 4 of this Article, no activity directed at State vessels and aircraft shall be conducted without the agreement of the flag State and the collaboration of the Coordinating State.

#### **Article 11 – Reporting and notification in the Area**

1. States Parties have a responsibility to protect underwater cultural heritage in the Area in conformity with this Convention and Article 149 of the United Nations Convention on the Law of the Sea. Accordingly when a national, or a vessel flying the flag of a State Party, discovers or intends to engage in activities directed at underwater cultural heritage located in the Area, that State Party shall require its national, or the master of the vessel, to report such discovery or activity to it.
2. States Parties shall notify the Director-General and the Secretary-General of the International Seabed Authority of such discoveries or activities reported to them.
3. The Director-General shall promptly make available to all States Parties any such information supplied by States Parties.
4. Any State Party may declare to the Director-General its interest in being consulted on how to ensure the effective protection of that underwater cultural heritage. Such declaration shall be based on a verifiable link to the underwater cultural heritage concerned, particular regard being paid to the preferential rights of States of cultural, historical or archaeological origin.

#### **Article 12 – Protection of underwater cultural heritage in the Area**

1. No authorization shall be granted for any activity directed at underwater cultural heritage located in the Area except in conformity with the provisions of this Article.
2. The Director-General shall invite all States Parties which have declared an interest under Article 11, paragraph 4, to consult on how best to protect the underwater cultural heritage, and to appoint a State Party to coordinate such consultations as the “Coordinating State”. The Director-General shall also invite the International Seabed Authority to participate in such consultations.

– 9 –

3. All States Parties may take all practicable measures in conformity with this Convention, if necessary prior to consultations, to prevent any immediate danger to the underwater cultural heritage, whether arising from human activity or any other cause including looting.
4. The Coordinating State shall:
  - (a) implement measures of protection which have been agreed by the consulting States, which include the Coordinating State, unless the consulting States, which include the Coordinating State, agree that another State Party shall implement those measures; and
  - (b) issue all necessary authorizations for such agreed measures, in conformity with this Convention, unless the consulting States, which include the Coordinating State, agree that another State Party shall issue those authorizations.
5. The Coordinating State may conduct any necessary preliminary research on the underwater cultural heritage and shall issue all necessary authorizations therefor, and shall promptly inform the Director-General of the results, who in turn shall make such information available to other States Parties.
6. In coordinating consultations, taking measures, conducting preliminary research, and/or issuing authorizations pursuant to this Article, the Coordinating State shall act for the benefit of humanity as a whole, on behalf of all States Parties. Particular regard shall be paid to the preferential rights of States of cultural, historical or archaeological origin in respect of the underwater cultural heritage concerned.
7. No State Party shall undertake or authorize activities directed at State vessels and aircraft in the Area without the consent of the flag State.

#### **Article 13 – Sovereign immunity**

Warships and other government ships or military aircraft with sovereign immunity, operated for non-commercial purposes, undertaking their normal mode of operations, and not engaged in activities directed at underwater cultural heritage, shall not be obliged to report discoveries of underwater cultural heritage under Articles 9, 10, 11 and 12 of this Convention. However States Parties shall ensure, by the adoption of appropriate measures not impairing the operations or operational capabilities of their warships or other government ships or military aircraft with sovereign immunity operated for non-commercial purposes, that they comply, as far as is reasonable and practicable, with Articles 9, 10, 11 and 12 of this Convention.

#### **Article 14 – Control of entry into the territory, dealing and possession**

States Parties shall take measures to prevent the entry into their territory, the dealing in, or the possession of, underwater cultural heritage illicitly exported and/or recovered, where recovery was contrary to this Convention.

– 10 –

**Article 15 – Non-use of areas under the jurisdiction of States Parties**

States Parties shall take measures to prohibit the use of their territory, including their maritime ports, as well as artificial islands, installations and structures under their exclusive jurisdiction or control, in support of any activity directed at underwater cultural heritage which is not in conformity with this Convention.

**Article 16 – Measures relating to nationals and vessels**

States Parties shall take all practicable measures to ensure that their nationals and vessels flying their flag do not engage in any activity directed at underwater cultural heritage in a manner not in conformity with this Convention.

**Article 17 – Sanctions**

1. Each State Party shall impose sanctions for violations of measures it has taken to implement this Convention.
2. Sanctions applicable in respect of violations shall be adequate in severity to be effective in securing compliance with this Convention and to discourage violations wherever they occur and shall deprive offenders of the benefit deriving from their illegal activities.
3. States Parties shall cooperate to ensure enforcement of sanctions imposed under this Article.

**Article 18 – Seizure and disposition of underwater cultural heritage**

1. Each State Party shall take measures providing for the seizure of underwater cultural heritage in its territory that has been recovered in a manner not in conformity with this Convention.
2. Each State Party shall record, protect and take all reasonable measures to stabilize underwater cultural heritage seized under this Convention.
3. Each State Party shall notify the Director-General and any other State with a verifiable link, especially a cultural, historical or archaeological link, to the underwater cultural heritage concerned of any seizure of underwater cultural heritage that it has made under this Convention.
4. A State Party which has seized underwater cultural heritage shall ensure that its disposition be for the public benefit, taking into account the need for conservation and research; the need for reassembly of a dispersed collection; the need for public access, exhibition and education; and the interests of any State with a verifiable link, especially a cultural, historical or archaeological link, in respect of the underwater cultural heritage concerned.



### **Article 19 – Cooperation and information-sharing**

1. States Parties shall cooperate and assist each other in the protection and management of underwater cultural heritage under this Convention, including, where practicable, collaborating in the investigation, excavation, documentation, conservation, study and presentation of such heritage.
2. To the extent compatible with the purposes of this Convention, each State Party undertakes to share information with other States Parties concerning underwater cultural heritage, including discovery of heritage, location of heritage, heritage excavated or recovered contrary to this Convention or otherwise in violation of international law, pertinent scientific methodology and technology, and legal developments relating to such heritage.
3. Information shared between States Parties, or between UNESCO and States Parties, regarding the discovery or location of underwater cultural heritage shall, to the extent compatible with their national legislation, be kept confidential and reserved to competent authorities of States Parties as long as the disclosure of such information might endanger or otherwise put at risk the preservation of such underwater cultural heritage.
4. Each State Party shall take all practicable measures to disseminate information, including where feasible through appropriate international databases, about underwater cultural heritage excavated or recovered contrary to this Convention or otherwise in violation of international law.

### **Article 20 – Public awareness**

Each State Party shall take all practicable measures to raise public awareness regarding the value and significance of underwater cultural heritage and the importance of protecting it under this Convention.

### **Article 21 – Training in underwater archaeology**

States Parties shall cooperate in the provision of training in underwater archaeology, in techniques for the conservation of underwater cultural heritage and, on agreed terms, in the transfer of technology relating to underwater cultural heritage.

### **Article 22 – Competent authorities**

1. In order to ensure the proper implementation of this Convention, States Parties shall establish competent authorities or reinforce the existing ones where appropriate, with the aim of providing for the establishment, maintenance and updating of an inventory of underwater cultural heritage, the effective protection, conservation, presentation and management of underwater cultural heritage, as well as research and education.

– 12 –

2. States Parties shall communicate to the Director-General the names and addresses of their competent authorities relating to underwater cultural heritage.

#### **Article 23 – Meetings of States Parties**

1. The Director-General shall convene a Meeting of States Parties within one year of the entry into force of this Convention and thereafter at least once every two years. At the request of a majority of States Parties, the Director-General shall convene an Extraordinary Meeting of States Parties.
2. The Meeting of States Parties shall decide on its functions and responsibilities.
3. The Meeting of States Parties shall adopt its own Rules of Procedure.
4. The Meeting of States Parties may establish a Scientific and Technical Advisory Body composed of experts nominated by the States Parties with due regard to the principle of equitable geographical distribution and the desirability of a gender balance.
5. The Scientific and Technical Advisory Body shall appropriately assist the Meeting of States Parties in questions of a scientific or technical nature regarding the implementation of the Rules.

#### **Article 24 – Secretariat for this Convention**

1. The Director-General shall be responsible for the functions of the Secretariat for this Convention.
2. The duties of the Secretariat shall include:
  - (a) organizing Meetings of States Parties as provided for in Article 23, paragraph 1; and
  - (b) assisting States Parties in implementing the decisions of the Meetings of States Parties.

#### **Article 25 – Peaceful settlement of disputes**

1. Any dispute between two or more States Parties concerning the interpretation or application of this Convention shall be subject to negotiations in good faith or other peaceful means of settlement of their own choice.
2. If those negotiations do not settle the dispute within a reasonable period of time, it may be submitted to UNESCO for mediation, by agreement between the States Parties concerned.
3. If mediation is not undertaken or if there is no settlement by mediation, the provisions relating to the settlement of disputes set out in Part XV of the United

Nations Convention on the Law of the Sea apply *mutatis mutandis* to any dispute between States Parties to this Convention concerning the interpretation or application of this Convention, whether or not they are also Parties to the United Nations Convention on the Law of the Sea.

4. Any procedure chosen by a State Party to this Convention and to the United Nations Convention on the Law of the Sea pursuant to Article 287 of the latter shall apply to the settlement of disputes under this Article, unless that State Party, when ratifying, accepting, approving or acceding to this Convention, or at any time thereafter, chooses another procedure pursuant to Article 287 for the purpose of the settlement of disputes arising out of this Convention.

5. A State Party to this Convention which is not a Party to the United Nations Convention on the Law of the Sea, when ratifying, accepting, approving or acceding to this Convention or at any time thereafter shall be free to choose, by means of a written declaration, one or more of the means set out in Article 287, paragraph 1, of the United Nations Convention on the Law of the Sea for the purpose of settlement of disputes under this Article. Article 287 shall apply to such a declaration, as well as to any dispute to which such State is party, which is not covered by a declaration in force. For the purpose of conciliation and arbitration, in accordance with Annexes V and VII of the United Nations Convention on the Law of the Sea, such State shall be entitled to nominate conciliators and arbitrators to be included in the lists referred to in Annex V, Article 2, and Annex VII, Article 2, for the settlement of disputes arising out of this Convention.

#### **Article 26 – Ratification, acceptance, approval or accession**

1. This Convention shall be subject to ratification, acceptance or approval by Member States of UNESCO.
2. This Convention shall be subject to accession:
  - (a) by States that are not members of UNESCO but are members of the United Nations or of a specialized agency within the United Nations system or of the International Atomic Energy Agency, as well as by States Parties to the Statute of the International Court of Justice and any other State invited to accede to this Convention by the General Conference of UNESCO;
  - (b) by territories which enjoy full internal self-government, recognized as such by the United Nations, but have not attained full independence in accordance with General Assembly resolution 1514 (XV) and which have competence over the matters governed by this Convention, including the competence to enter into treaties in respect of those matters.
3. The instruments of ratification, acceptance, approval or accession shall be deposited with the Director-General.



– 14 –

**Article 27 – Entry into force**

This Convention shall enter into force three months after the date of the deposit of the twentieth instrument referred to in Article 26, but solely with respect to the twenty States or territories that have so deposited their instruments. It shall enter into force for each other State or territory three months after the date on which that State or territory has deposited its instrument.

**Article 28 – Declaration as to inland waters**

When ratifying, accepting, approving or acceding to this Convention or at any time thereafter, any State or territory may declare that the Rules shall apply to inland waters not of a maritime character.

**Article 29 – Limitations to geographical scope**

At the time of ratifying, accepting, approving or acceding to this Convention, a State or territory may make a declaration to the depositary that this Convention shall not be applicable to specific parts of its territory, internal waters, archipelagic waters or territorial sea, and shall identify therein the reasons for such declaration. Such State shall, to the extent practicable and as quickly as possible, promote conditions under which this Convention will apply to the areas specified in its declaration, and to that end shall also withdraw its declaration in whole or in part as soon as that has been achieved.

**Article 30 – Reservations**

With the exception of Article 29, no reservations may be made to this Convention.

**Article 31 – Amendments**

1. A State Party may, by written communication addressed to the Director-General, propose amendments to this Convention. The Director-General shall circulate such communication to all States Parties. If, within six months from the date of the circulation of the communication, not less than one half of the States Parties reply favourably to the request, the Director-General shall present such proposal to the next Meeting of States Parties for discussion and possible adoption.
2. Amendments shall be adopted by a two-thirds majority of States Parties present and voting.
3. Once adopted, amendments to this Convention shall be subject to ratification, acceptance, approval or accession by the States Parties.
4. Amendments shall enter into force, but solely with respect to the States Parties that have ratified, accepted, approved or acceded to them, three months after the deposit of the instruments referred to in paragraph 3 of this Article by two thirds of

– 15 –

the States Parties. Thereafter, for each State or territory that ratifies, accepts, approves or accedes to it, the amendment shall enter into force three months after the date of deposit by that Party of its instrument of ratification, acceptance, approval or accession.

5. A State or territory which becomes a Party to this Convention after the entry into force of amendments in conformity with paragraph 4 of this Article shall, failing an expression of different intention by that State or territory, be considered:

- (a) as a Party to this Convention as so amended; and
- (b) as a Party to the unamended Convention in relation to any State Party not bound by the amendment.

#### **Article 32 – Denunciation**

1. A State Party may, by written notification addressed to the Director-General, denounce this Convention.
2. The denunciation shall take effect twelve months after the date of receipt of the notification, unless the notification specifies a later date.
3. The denunciation shall not in any way affect the duty of any State Party to fulfil any obligation embodied in this Convention to which it would be subject under international law independently of this Convention.

#### **Article 33 – The Rules**

The Rules annexed to this Convention form an integral part of it and, unless expressly provided otherwise, a reference to this Convention includes a reference to the Rules.

#### **Article 34 – Registration with the United Nations**

In conformity with Article 102 of the Charter of the United Nations, this Convention shall be registered with the Secretariat of the United Nations at the request of the Director-General.

#### **Article 35 – Authoritative texts**

This Convention has been drawn up in Arabic, Chinese, English, French, Russian and Spanish, the six texts being equally authoritative.



– 16 –

## Annex

### Rules concerning activities directed at underwater cultural heritage

#### I. General principles

**Rule 1.** The protection of underwater cultural heritage through *in situ* preservation shall be considered as the first option. Accordingly, activities directed at underwater cultural heritage shall be authorized in a manner consistent with the protection of that heritage, and subject to that requirement may be authorized for the purpose of making a significant contribution to protection or knowledge or enhancement of underwater cultural heritage.

**Rule 2.** The commercial exploitation of underwater cultural heritage for trade or speculation or its irretrievable dispersal is fundamentally incompatible with the protection and proper management of underwater cultural heritage. Underwater cultural heritage shall not be traded, sold, bought or bartered as commercial goods.

This Rule cannot be interpreted as preventing:

- (a) the provision of professional archaeological services or necessary services incidental thereto whose nature and purpose are in full conformity with this Convention and are subject to the authorization of the competent authorities;
- (b) the deposition of underwater cultural heritage, recovered in the course of a research project in conformity with this Convention, provided such deposition does not prejudice the scientific or cultural interest or integrity of the recovered material or result in its irretrievable dispersal; is in accordance with the provisions of Rules 33 and 34; and is subject to the authorization of the competent authorities.

**Rule 3.** Activities directed at underwater cultural heritage shall not adversely affect the underwater cultural heritage more than is necessary for the objectives of the project.

**Rule 4.** Activities directed at underwater cultural heritage must use non-destructive techniques and survey methods in preference to recovery of objects. If excavation or recovery is necessary for the purpose of scientific studies or for the ultimate protection of the underwater cultural heritage, the methods and techniques used must be as non-destructive as possible and contribute to the preservation of the remains.

**Rule 5.** Activities directed at underwater cultural heritage shall avoid the unnecessary disturbance of human remains or venerated sites.

**Rule 6.** Activities directed at underwater cultural heritage shall be strictly regulated to ensure proper recording of cultural, historical and archaeological information.

**Rule 7.** Public access to *in situ* underwater cultural heritage shall be promoted, except where such access is incompatible with protection and management.

**Rule 8.** International cooperation in the conduct of activities directed at underwater cultural heritage shall be encouraged in order to further the effective exchange or use of archaeologists and other relevant professionals.

## II. Project design

**Rule 9.** Prior to any activity directed at underwater cultural heritage, a project design for the activity shall be developed and submitted to the competent authorities for authorization and appropriate peer review.

**Rule 10.** The project design shall include:

- (a) an evaluation of previous or preliminary studies;
- (b) the project statement and objectives;
- (c) the methodology to be used and the techniques to be employed;
- (d) the anticipated funding;
- (e) an expected timetable for completion of the project;
- (f) the composition of the team and the qualifications, responsibilities and experience of each team member;
- (g) plans for post-fieldwork analysis and other activities;
- (h) a conservation programme for artefacts and the site in close cooperation with the competent authorities;
- (i) a site management and maintenance policy for the whole duration of the project;
- (j) a documentation programme;
- (k) a safety policy;
- (l) an environmental policy;
- (m) arrangements for collaboration with museums and other institutions, in particular scientific institutions;
- (n) report preparation;

– 18 –

- (o) deposition of archives, including underwater cultural heritage removed; and
- (p) a programme for publication.

**Rule 11.** Activities directed at underwater cultural heritage shall be carried out in accordance with the project design approved by the competent authorities.

**Rule 12.** Where unexpected discoveries are made or circumstances change, the project design shall be reviewed and amended with the approval of the competent authorities.

**Rule 13.** In cases of urgency or chance discoveries, activities directed at the underwater cultural heritage, including conservation measures or activities for a period of short duration, in particular site stabilization, may be authorized in the absence of a project design in order to protect the underwater cultural heritage.

### **III. Preliminary work**

**Rule 14.** The preliminary work referred to in Rule 10 (a) shall include an assessment that evaluates the significance and vulnerability of the underwater cultural heritage and the surrounding natural environment to damage by the proposed project, and the potential to obtain data that would meet the project objectives.

**Rule 15.** The assessment shall also include background studies of available historical and archaeological evidence, the archaeological and environmental characteristics of the site, and the consequences of any potential intrusion for the long-term stability of the underwater cultural heritage affected by the activities.

### **IV. Project objective, methodology and techniques**

**Rule 16.** The methodology shall comply with the project objectives, and the techniques employed shall be as non-intrusive as possible.

### **V. Funding**

**Rule 17.** Except in cases of emergency to protect underwater cultural heritage, an adequate funding base shall be assured in advance of any activity, sufficient to complete all stages of the project design, including conservation, documentation and curation of recovered artefacts, and report preparation and dissemination.

**Rule 18.** The project design shall demonstrate an ability, such as by securing a bond, to fund the project through to completion.

**Rule 19.** The project design shall include a contingency plan that will ensure conservation of underwater cultural heritage and supporting documentation in the event of any interruption of anticipated funding.

## VI. Project duration - timetable

**Rule 20.** An adequate timetable shall be developed to assure in advance of any activity directed at underwater cultural heritage the completion of all stages of the project design, including conservation, documentation and curation of recovered underwater cultural heritage, as well as report preparation and dissemination.

**Rule 21.** The project design shall include a contingency plan that will ensure conservation of underwater cultural heritage and supporting documentation in the event of any interruption or termination of the project.

## VII. Competence and qualifications

**Rule 22.** Activities directed at underwater cultural heritage shall only be undertaken under the direction and control of, and in the regular presence of, a qualified underwater archaeologist with scientific competence appropriate to the project.

**Rule 23.** All persons on the project team shall be qualified and have demonstrated competence appropriate to their roles in the project.

## VIII. Conservation and site management

**Rule 24.** The conservation programme shall provide for the treatment of the archaeological remains during the activities directed at underwater cultural heritage, during transit and in the long term. Conservation shall be carried out in accordance with current professional standards.

**Rule 25.** The site management programme shall provide for the protection and management *in situ* of underwater cultural heritage, in the course of and upon termination of fieldwork. The programme shall include public information, reasonable provision for site stabilization, monitoring, and protection against interference.

## IX. Documentation

**Rule 26.** The documentation programme shall set out thorough documentation including a progress report of activities directed at underwater cultural heritage, in accordance with current professional standards of archaeological documentation.

**Rule 27.** Documentation shall include, at a minimum, a comprehensive record of the site, including the provenance of underwater cultural heritage moved or removed in the course of the activities directed at underwater cultural heritage, field notes, plans, drawings, sections, and photographs or recording in other media.



– 20 –

#### **X. Safety**

**Rule 28.** A safety policy shall be prepared that is adequate to ensure the safety and health of the project team and third parties and that is in conformity with any applicable statutory and professional requirements.

#### **XI. Environment**

**Rule 29.** An environmental policy shall be prepared that is adequate to ensure that the seabed and marine life are not unduly disturbed.

#### **XII. Reporting**

**Rule 30.** Interim and final reports shall be made available according to the timetable set out in the project design, and deposited in relevant public records.

**Rule 31.** Reports shall include:

- (a) an account of the objectives;
- (b) an account of the methods and techniques employed;
- (c) an account of the results achieved;
- (d) basic graphic and photographic documentation on all phases of the activity;
- (e) recommendations concerning conservation and curation of the site and of any underwater cultural heritage removed; and
- (f) recommendations for future activities.

#### **XIII. Curation of project archives**

**Rule 32.** Arrangements for curation of the project archives shall be agreed to before any activity commences, and shall be set out in the project design.

**Rule 33.** The project archives, including any underwater cultural heritage removed and a copy of all supporting documentation shall, as far as possible, be kept together and intact as a collection in a manner that is available for professional and public access as well as for the curation of the archives. This should be done as rapidly as possible and in any case not later than ten years from the completion of the project, in so far as may be compatible with conservation of the underwater cultural heritage.

**Rule 34.** The project archives shall be managed according to international professional standards, and subject to the authorization of the competent authorities.

#### **XIV. Dissemination**

**Rule 35.** Projects shall provide for public education and popular presentation of the project results where appropriate.

**Rule 36.** A final synthesis of a project shall be:

- (a) made public as soon as possible, having regard to the complexity of the project and the confidential or sensitive nature of the information; and
- (b) deposited in relevant public records.

The foregoing is the authentic text of the Convention duly adopted by the General Conference of the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization during its thirty-first session, which was held in Paris and declared closed the third day of November 2001.

Le texte qui précède est le texte authentique de la Convention dûment adoptée par la Conférence générale de l'Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture à sa trente-et-unième session, qui s'est tenue à Paris et qui a été déclarée close le troisième jour de novembre 2001.

Lo anterior es el texto auténtico de la Convención aprobada en buena y debida forma por la Conferencia General de la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura, en su trigésimo primera reunión, celebrada en París y terminada el tres de noviembre de 2001.

Приведенный выше текст является подлинным текстом Конвенции, надлежащим образом принятой Генеральной конференцией Организации Объединенных Наций по вопросам образования, науки и культуры на ее тридцать первой сессии, состоявшейся в Париже и закончившейся третьего ноября 2001 года.

ويعتبر النص المتقدم هو النص الأصلي للاتفاقية التي اعتمدها على النحو الواجب المؤتمر العام لمنظمة الأمم المتحدة للتربية والعلم والثقافة في دورته الحادية والثلاثين المنعقدة في باريس والتي أعلن اختتامها في اليوم الثالث من نوفمبر/تشرين الثاني ٢٠٠١.

上述文本为在巴黎召开的，于2001年11月3日闭幕的联合国教科文组织第三十一届大会正式通过的公约的正式文本。

IN WITNESS WHEREOF we have appended our signatures this 6th day of November 2001.

EN FOI DE QUOI ont apposé leur signature, ce 6ème jour de novembre 2001.

EN FE DE LO CUAL estampan sus firmas, en este día 6 de noviembre de 2001.

В УДОСТОВЕРЕНИЕ ЧЕГО настоящую Конвенцию подписали 6 ноября 2001 года.

واشباتا لما تقدم وقعنا بإمضائنا في هذا اليوم السادس من نوفمبر/تشرين الثاني ٢٠٠١.

为此，我们于2001年11月6日签上我们的名字，以资证明。

*The President of the General Conference*  
*Le Président de la Conférence générale*  
*El Presidente de la Conferencia General*  
*Председатель Генеральной конференции*

رئيس المؤتمر العام

大会主席

*The Director-General*  
*Le Directeur général*  
*El Director General*  
*Генеральный директор*

المدير العام

总干事



Certified Copy  
Copie certifiée conforme  
Copia certificada conforme  
Заверенная копия  
صورة طبق الأصل  
兹证明文本无误

Paris,

Legal Adviser  
United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization

Conseiller juridique  
De l'Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture

Consejero jurídico  
de la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura

Юридический советник  
Организации Объединенных Наций по вопросам образования, науки и культуры

المستشار القانوني  
لنظمة الأمم المتحدة للتربية والعلم والثقافة

联合国教育、科学及文化组织  
法律顾问

Done in Paris this 6th day of November 2001 in two authentic copies bearing the signature of the President of the thirty-first session of the General Conference and of the Director-General of the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, which shall be deposited in the archives of the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization and certified true copies of which shall be delivered to all the States and territories referred to in Article 26 as well as to the United Nations.


Fait à Paris ce sixième jour de novembre 2001, en deux exemplaires authentiques portant la signature du Président de la Conférence générale réunie en sa trente-et-unième session, et du Directeur général de l'Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture, qui seront déposés dans les archives de l'Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture, et dont les copies certifiées conformes seront remises à tous les États et territoires visés à l'article 26 ainsi qu'à l'Organisation des Nations Unies.

Hecho en París en este día seis de noviembre de 2001, en dos ejemplares auténticos que llevan la firma del Presidente de la Conferencia General, en su trigésimo primera reunión, y del Director General de la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura, ejemplares que se depositarán en los archivos de esta Organización, y cuyas copias certificadas conformes se remitirán a todos los Estados y territorios a que se refiere el Artículo 26, así como a las Naciones Unidas.

Совершено в г. Париже 6 ноября 2001 года в двух autentичных экземплярах за подписью Председателя Генеральной конференции, собравшейся на тридцать первую сессию, и Генерального директора Организации Объединенных Наций по вопросам образования, науки и культуры, надлежащим образом заверенные копии которых будут направлены всем государствам и территориям, указанным в статье 26, а также Организации Объединенных Наций.

صدرت في باريس في هذا اليوم السادس من نوفمبر/تشرين الثاني ٢٠٠١، من نسختين أصليتين تحملان توقيع رئيس المؤتمر العام في دورته الحادية والثلاثين والمدير العام لمنظمة الأمم المتحدة للتربية والعلم والثقافة، وستودع في محفوظات منظمة الأمم المتحدة للتربية والعلم والثقافة، وسترسل نسخ مُصدّق عليها مطابقة للأصل إلى جميع الدول المشار إليها في المادة ٢٦ وإلى منظمة الأمم المتحدة.


2001年11月6日订于巴黎，正本两份，由联合国教科文组织大会第三十一届会议主席和联合国教科文组织总干事签署，并将存放于联合国教科文组织的档案中。经核准的副本将分送第26条所提及的所有国家和地区以及联合国。



# **Anexo 2:**

## ***DATA MANAGEMENT SOFTWARE.***

### ***Script de MATLAB<sup>®</sup> para el procesamiento de datos *in-situ****



Para obtener unos resultados útiles, el correcto procesamiento de los datos es tan importante como la adquisición de los mismos.

Cuando el análisis se realiza en un entorno real, la rápida obtención de estos resultados y la fiabilidad de los mismos se convierte en algo imprescindible. Si se detecta algún problema en los datos durante el procesamiento en el laboratorio, posiblemente no habrá otra oportunidad de realizar las medidas o, en cualquier caso, supondrá una considerable inversión de tiempo y dinero al tener que organizar una nueva campaña de medida. Esto puede evitarse disponiendo de un *software* que permita procesar los datos en tiempo real. De este modo, pueden detectarse errores de medida o facilitar la toma de decisiones para, por ejemplo, realizar medidas intermedias para perfilar una curva lo mejor posible, permitiendo optimizar el número de experimentos necesarios para conseguir una gráfica bien definida con el mínimo número de medidas posible.

En este anexo se presentan las principales funciones implementadas en un *software* desarrollado completamente en *MATLAB<sup>®</sup>* y diseñado expresamente para su instalación en el analizador *LIBS* subacuático. Obviamente, dicho *software* puede ser utilizado en cualquier otro experimento *LIBS*.

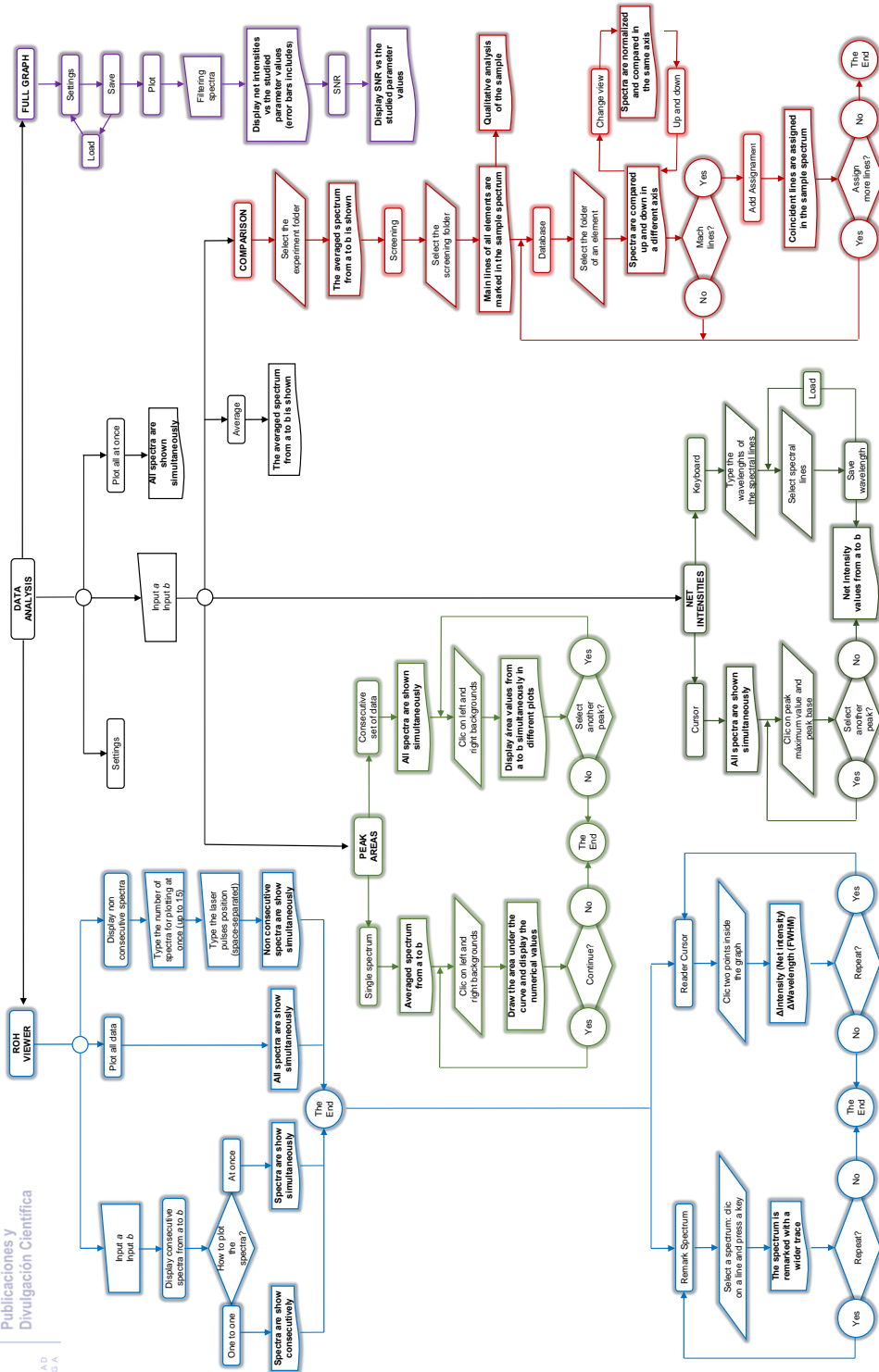


Figura 1. Diagrama de flujo del software. Permite observar cómo se relacionan entre sí cada una de las funciones implementadas en el mismo, así como la correspondiente información de entrada y salida implicada en cada uno de los procesos.

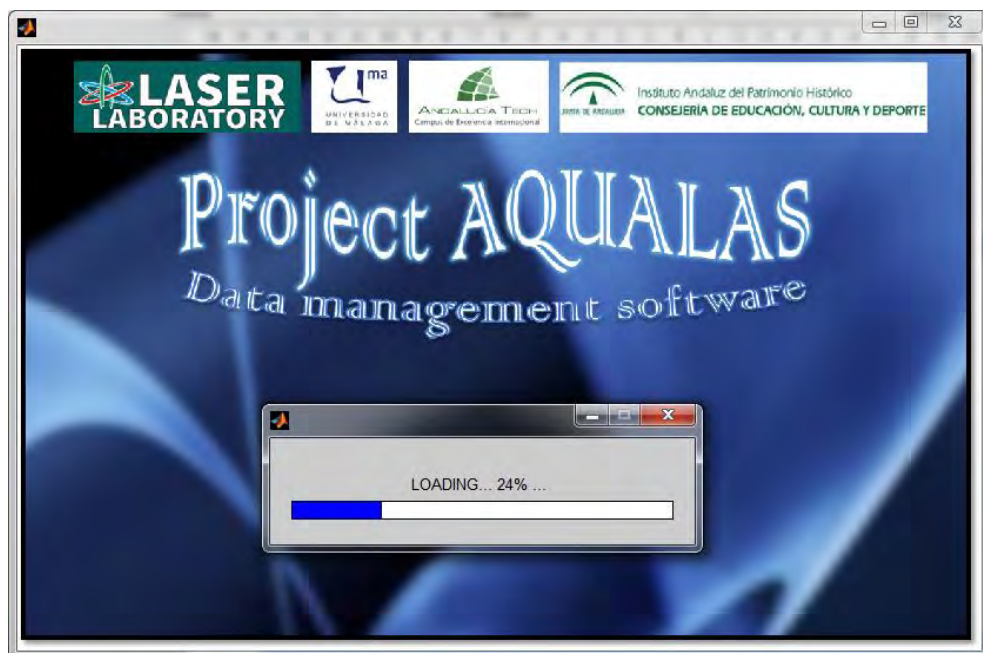


Figura 2. Pantalla de presentación del software. La carga del mismo se completa en un par de segundos tras teclear en MATLAB el comando: *aq*

Las múltiples funcionalidades del *software* se encuentran, a menudo, interconectadas entre sí. En la Figura 1 se muestra el diagrama de flujo del programa, donde se muestra cómo se relacionan estas opciones entre sí. Para manejar este *software* no se necesitan conocimientos previos de MATLAB. El programa se carga en un par de segundos tras teclear el comando: *aq*, como puede verse en la Figura 2. En la Figura 3 aparece la interfaz principal, la cual dispone de un menú desplegable donde se incluyen todas las opciones de procesado de datos. Igualmente, aparecen varios botones de rápido acceso y cuadros de texto editable. En estos últimos, podemos indicar el primer y último espectro que queremos procesar. Además, para facilitar el manejo del programa, en la esquina superior derecha se muestra al usuario el estado del programa así como las instrucciones a seguir en todo momento. El tamaño del menú desplegable, botones y cuadros de introducción de datos se ha aumentado para facilitar su manejo y visibilidad en cubierta de un barco.

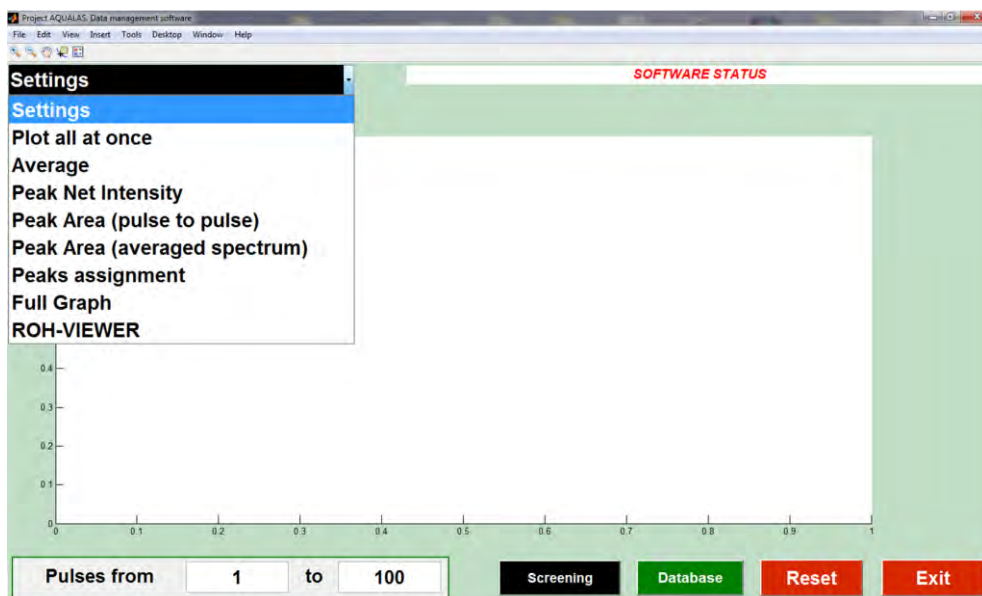


Figura 3. Interfaz principal del software. Se muestra el menú desplegable desde donde se accede a cada una de las funciones.

La Figura 3 muestra el menú desplegable situado en la esquina superior derecha de la interfaz principal. A continuación se repasarán las funciones más importantes implementadas en este *software*.

#### a) *Settings*

Como muestra la Figura 4, seleccionando la opción *Settings* se accede a una ventana para seleccionar el tipo de espectrómetro utilizado, ya sea *AVANTES* (de uno o más canales) u *OCEAN OPTICS* (o cualquier otro que proporcione los espectros en formato “.TXT”). Si bien es cierto que las últimas versiones permiten obtener los espectros en formato de hoja de cálculo, este *software* es especialmente útil en el caso de los espectrómetros Avantes debido a la dificultad que conlleva la apertura de los archivos “.ROH” que suministran estos espectrómetros. En esta ventana se solicita también la carpeta donde se encuentran los datos que deseamos procesar. Se incluye un botón *Browse* para localizarla en *Windows*.



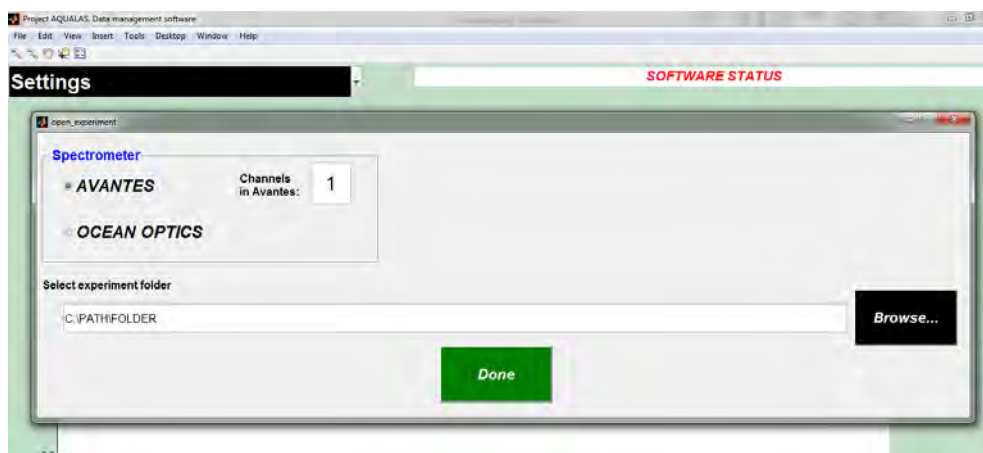


Figura 4. Ventana para seleccionar el tipo de espectrómetro y la ruta de Windows donde se encuentra la carpeta con los datos a procesar.

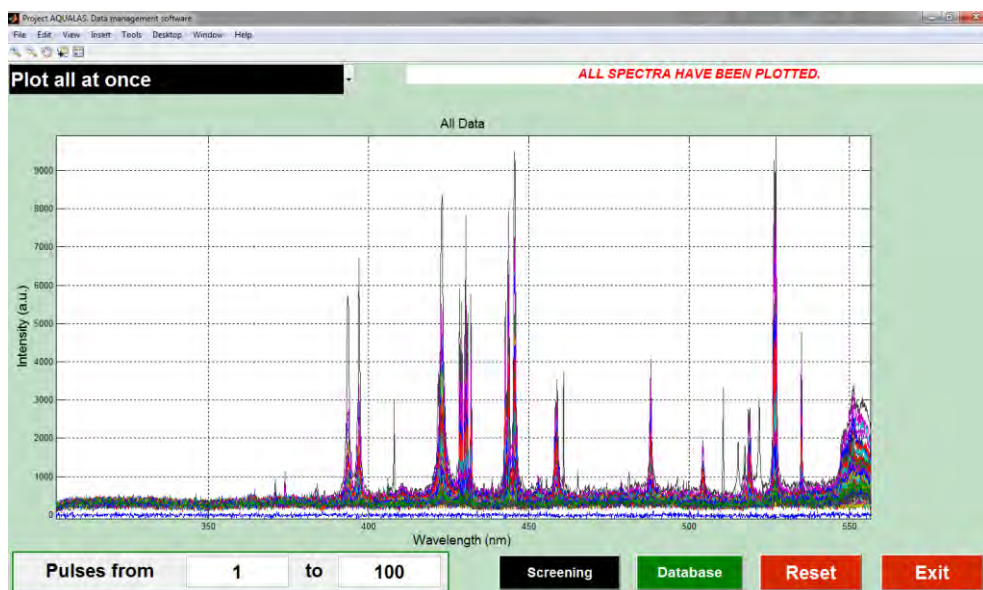


Figura 5. Representación simultánea de todos los espectros de la carpeta. Esta opción "Plot all at once" es independiente de los valores fijados en la esquina inferior izquierda.

**b) Plot all at once**

La opción *Plot all at once* permite representar simultáneamente todos los espectros incluidos en la carpeta seleccionada para realizar una primera visualización de los resultados, tal como muestra la ver Figura 5. Al utilizar esta opción, se genera una matriz de datos que incluye, como primera columna, las longitudes de onda del rango espectral estudiado, añadiendo a continuación tantas columnas como pulsos tenga la serie. De este modo, los datos “.ROH” se traducen a un formato mucho más amigable que permite copiarlos a otros programas como, por ejemplo, *Origin*.

**c) Peak Net Intensity**

Usando la opción *Peak Net Intensity* es posible representar, en pocos segundos, la serie consecutiva de datos de hasta 4 líneas espectrales simultáneamente. En la Figura 6 se observa la ventana emergente que permite realizar la selección de estas líneas. Eligiendo la opción *Cursor*, dicha selección se realiza cómodamente pinchando en el máximo de la línea y, a continuación, en la base del pico. Cuando se desea estudiar siempre las mismas líneas para un gran número de experimentos, es preferible utilizar la opción *Keyboard*, que permite introducir las longitudes de onda correspondientes una única vez, estando disponibles para todos los experimentos con sólo pulsar el botón *Load*, mostrado en la Figura 7. Una vez seleccionadas la/s líneas de una u otra forma, el *software* representa automáticamente las intensidades netas de cada una de ellas en gráficas independientes. Estos datos son almacenados en matrices accesibles para ser copiados en cualquier momento y utilizarlos en otros programas si se desea.

En este caso es necesario seleccionar previamente, en la esquina inferior izquierda, el primer y último pulso que se desea representar. En el ejemplo de la Figura 8 se representan los primeros 50 pulsos.



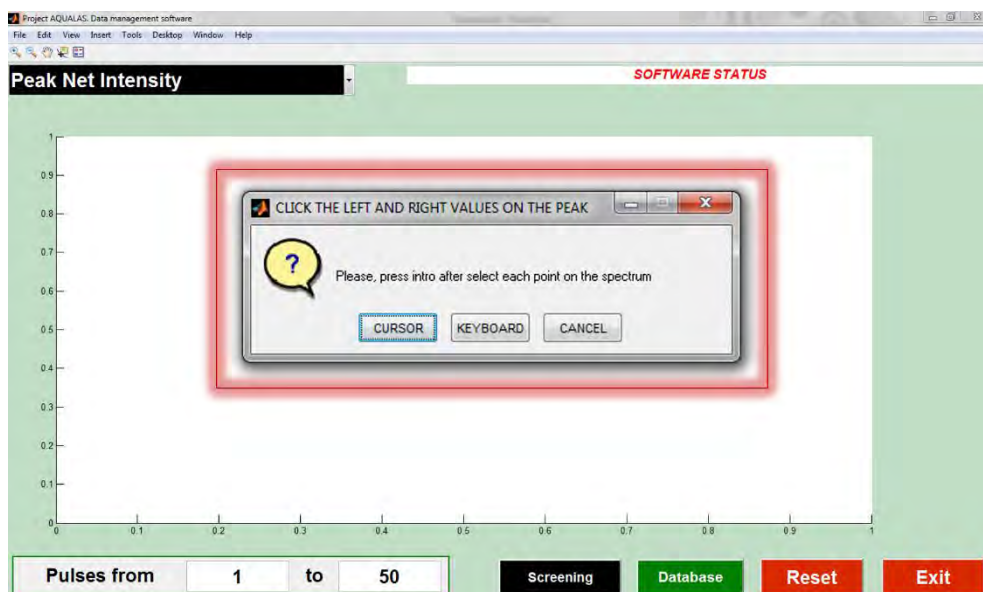


Figura 6. La función "Peak Net Intensity" permite representar intensidades netas de pico. La selección se puede realizar gráficamente usando "Cursor" o vía teclado seleccionando "Keyboard".

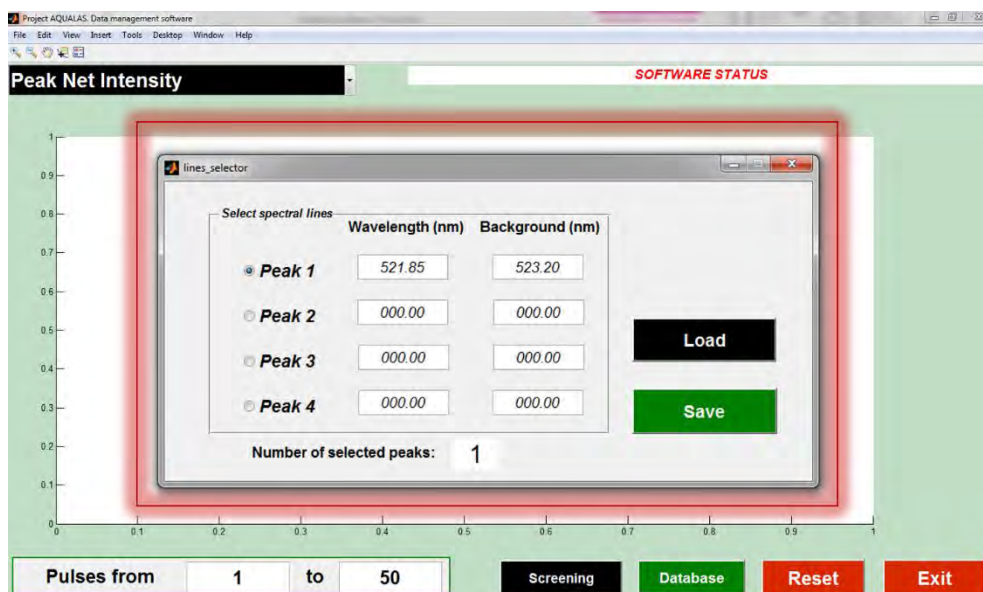


Figura 7. La introducción de datos mediante teclado facilita la utilización repetitiva de líneas espectrales en múltiples experimentos. Estos parámetros pueden recuperarse con la opción "Load".

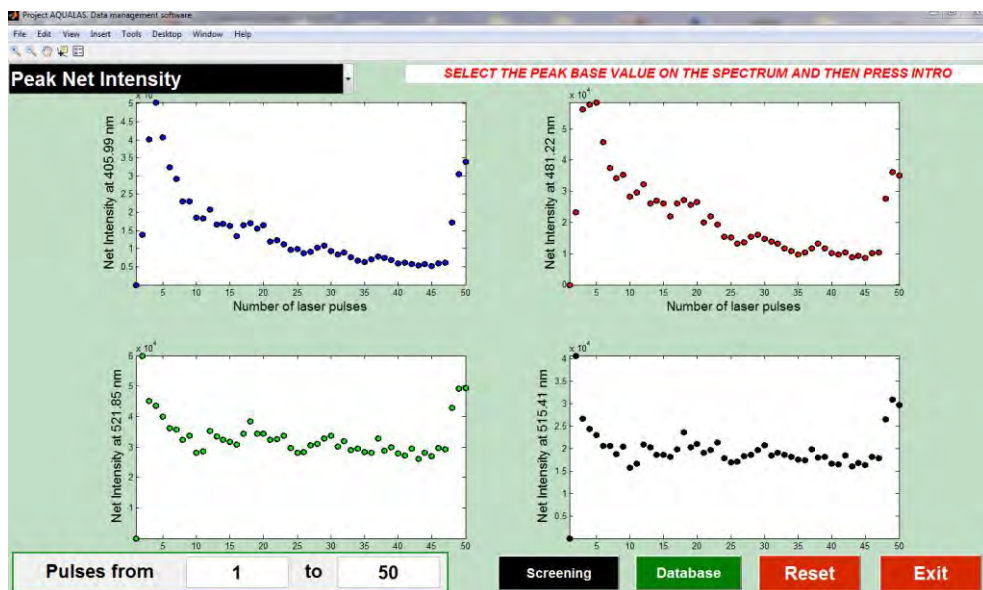


Figura 8. Intensidades netas correspondientes a series consecutivas de datos de 4 líneas espectrales representadas simultáneamente.

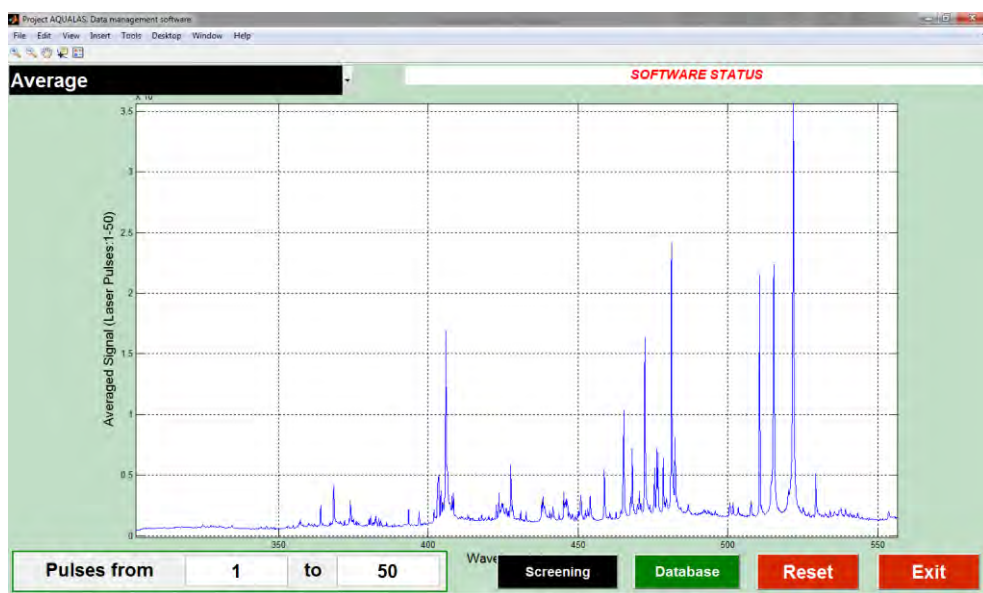


Figura 9. Espectro promedio correspondiente a los espectros del 1 al 50.

### d) Average

Una vez estudiada estas intensidades netas, será más fácil elegir el rango de pulsos que se desea promediar. La opción *Average* nos mostrará (y guardará como matriz de datos accesible posteriormente) el espectro promedio correspondiente, como siempre, al intervalo de espectros indicado en la esquina inferior izquierda (ver Figura 9).

### e) Peak Area (pulse to pulse)

Con un protocolo similar al empleado para representar las intensidades netas, si se seleccionan las líneas espectrales usando el cursor es posible representar la serie consecutiva de datos correspondiente a las áreas de pico.

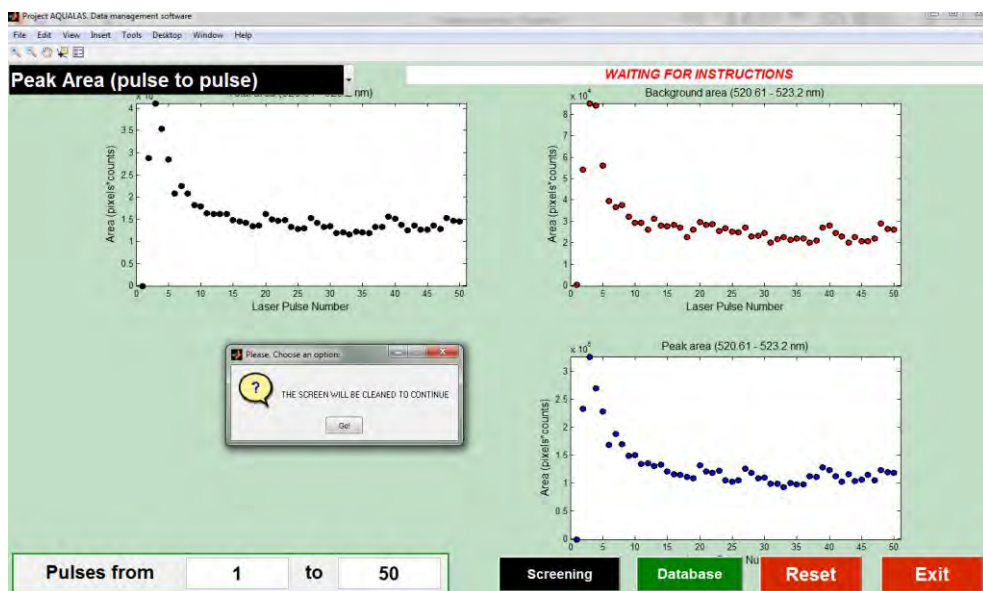


Figura 10. Gráficas correspondientes al área de pico de una línea espectral (Cu (I) 521 nm). Se muestra en negro el área bruta, en rojo el área correspondiente al background y en azul el área neta final.

En este caso se utiliza la opción *Peak Area (pulse to pulse)*. Tras seleccionar gráficamente los píxeles entre los que se debe calcular el área (normalmente los valores izquierdo y derecho de la base del pico), se muestran tres gráficas correspondientes a los valores del área bruta, área del *background* y, en azul, el área neta de pico, de modo similar a como se muestra en la Figura 10.

### f) *Peak Area (averaged spectrum)*

Igualmente, es posible calcular y visualizar el área de un único pico del espectro promedio. Para ello utilizamos la opción *Peak Area (averaged spectrum)* como se muestra en la Figura 11. El valor del área neta (azul), en unidades cuadradas, aparece en la esquina superior derecha. El espectro promedio se calcula automáticamente a partir de los valores indicados abajo a la izquierda.

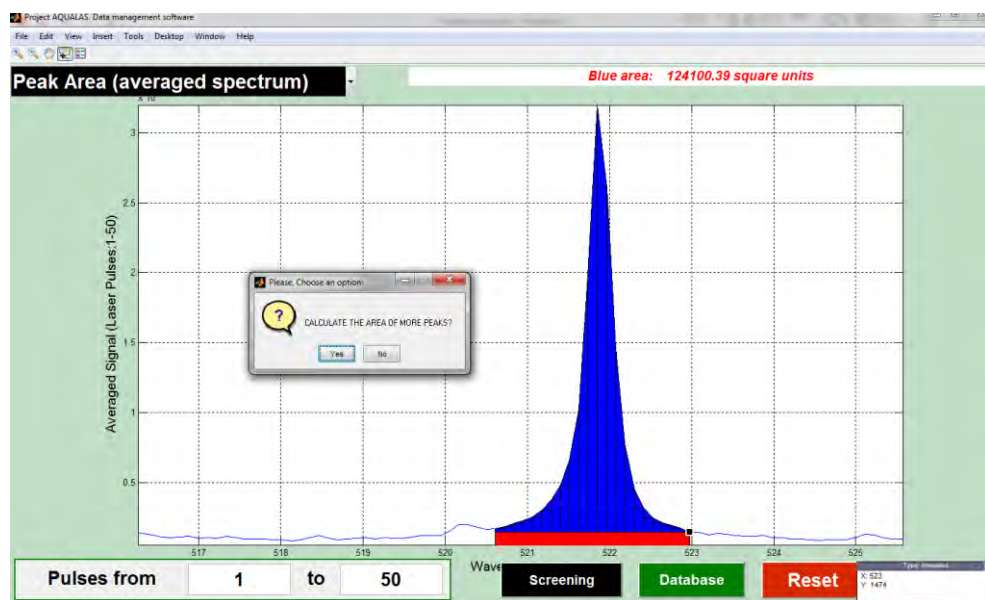


Figura 11. Representación gráfica del área de pico de una línea espectral.

### g) Peaks assignment

Es posible acceder a otra interesante función seleccionando *Peak assignment*. En la Figura 12 se puede ver cómo aparece nuestro espectro promedio (correspondiente a los pulsos indicados) en la esquina superior izquierda. A continuación, se recomienda pulsar el botón negro *Screening*. En la ventana emergente del explorador de *Windows* se seleccionará la carpeta “*screening*” que contiene la matriz con las principales líneas espectrales de los elementos puros.

De este modo, el programa realiza una asignación simultánea e instantánea de las principales líneas espectrales correspondientes a los elementos más frecuentes. En la Figura 13 se muestra un ejemplo.

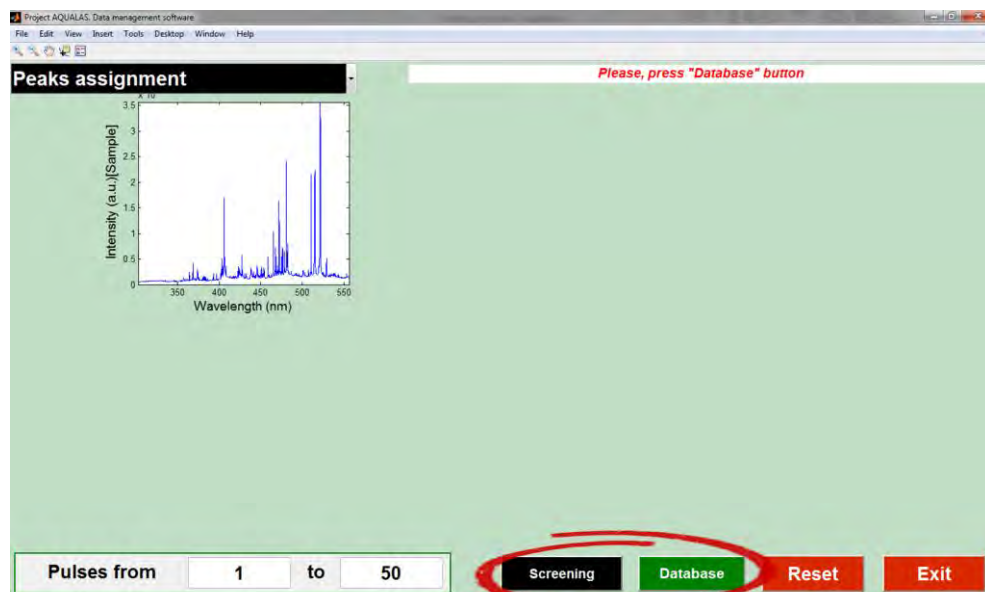
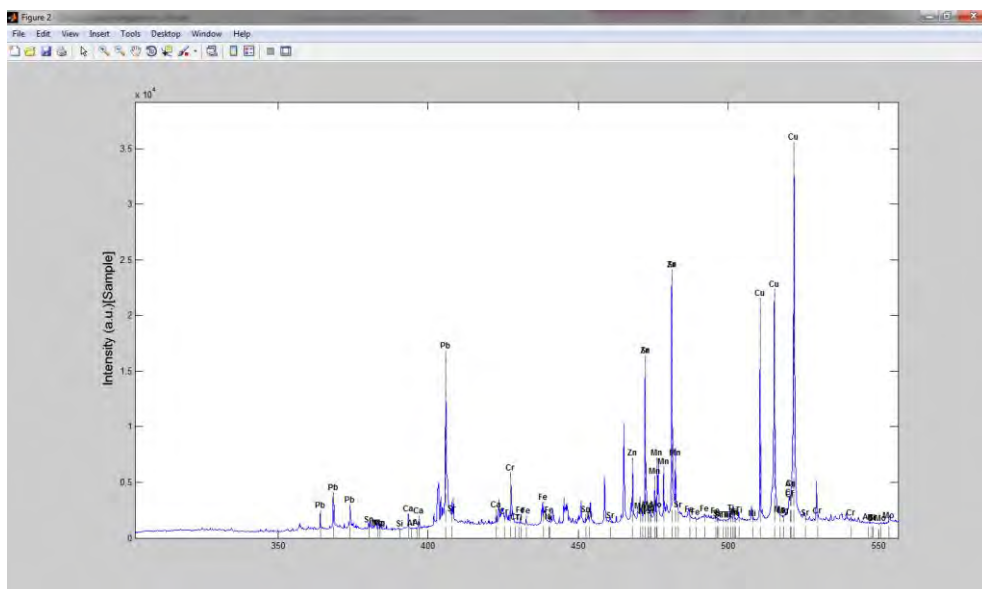


Figura 12. La opción “*Peaks assignment*” permite obtener un espectro promedio de la muestra para compararlo con los espectros de elementos puros a fin de realizar una asignación de las líneas espectrales. Para ello, se puede realizar un “*Screening*” simultáneo de todos los elementos, asignando únicamente las líneas más características de los mismo, o un estudio más específico de los elementos individualmente usando el botón “*Database*”.



*Figura 13. Asignación rápida de las líneas espectrales mediante el botón “Screening”. En primera instancia, parece evidente la presencia de Pb, Zn, Mn, Cu... Para realizar una asignación más fiable, es decir, con un mayor número de líneas por elemento, se usará el botón “Database” para una inspección elemento a elemento.*

Para comparar el espectro promedio detenidamente con cada uno de los elementos puros, debe usarse el botón *Database*. Aparecerá la ventana del explorador de *Windows* para seleccionar la carpeta de un elemento puro. El resultado se muestra en la Figura 14. En el ejemplo se ha seleccionado el Zn. Las líneas del elemento puro pueden compararse con la muestra en varios puntos de la interfaz gráfica. En primer lugar, el espectro del elemento seleccionado aparece justo debajo del espectro promedio de la muestra. Además, en la esquina inferior derecha aparece la comparativa directa entre la muestra y el elemento, pudiendo realizar un *zoom* de ambos espectros simultáneamente en cualquier punto, manteniendo la escala. Por defecto, se muestra el elemento puro encima del espectro promedio de la muestra cuyos picos queremos asignar. Pulsando en el botón *Change View* se mostrarán ambos espectros compartiendo la misma línea base para asegurar la completa coincidencia de las líneas espectrales.



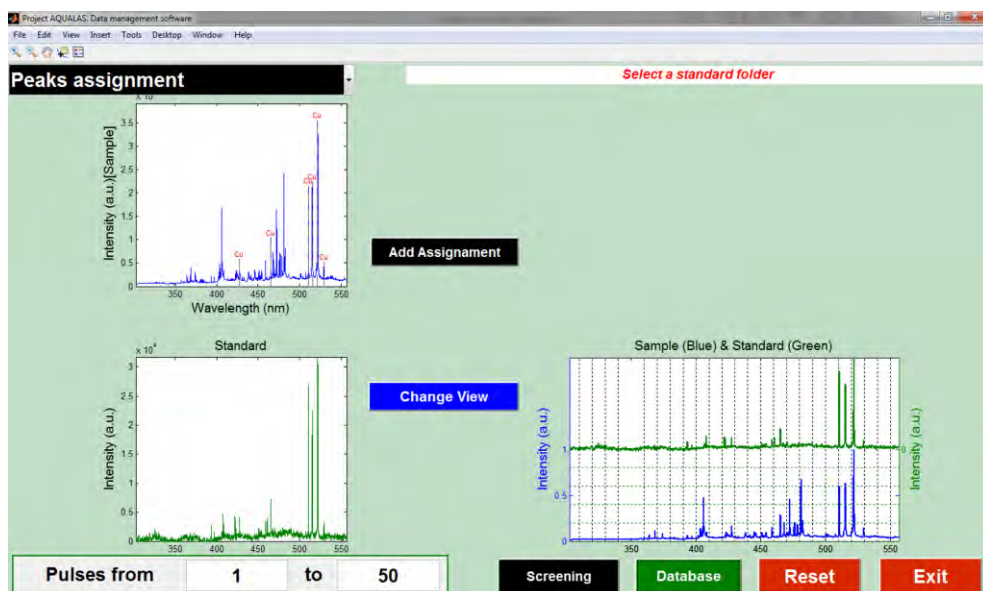


Figura 14. Comparativa entre el espectro promedio de la muestra (entre los pulsos 1 al 50) y el espectro de Zn puro que aparece en verde.

Una vez confirmada la presencia de un elemento en la muestra, se podrán asignar las líneas correspondientes en nuestro espectro. Para ello, se debe pulsar el botón *Add Assignment*. Aparecerá una ventana emergente donde se representa el espectro promedio de la muestra donde los picos correspondientes a ese elemento inspeccionado aparecen convenientemente asignados. Este proceso se puede realizar con todos los elementos que se desee hasta asignar la totalidad de las líneas del espectro. El resultado será algo similar al espectro mostrado en la Figura 15, donde ya no aparecen etiquetadas las posiciones de las líneas correspondientes a elementos que no se encuentran en la muestra y que sí aparecerían en el espectro obtenido con la opción *Screening*.

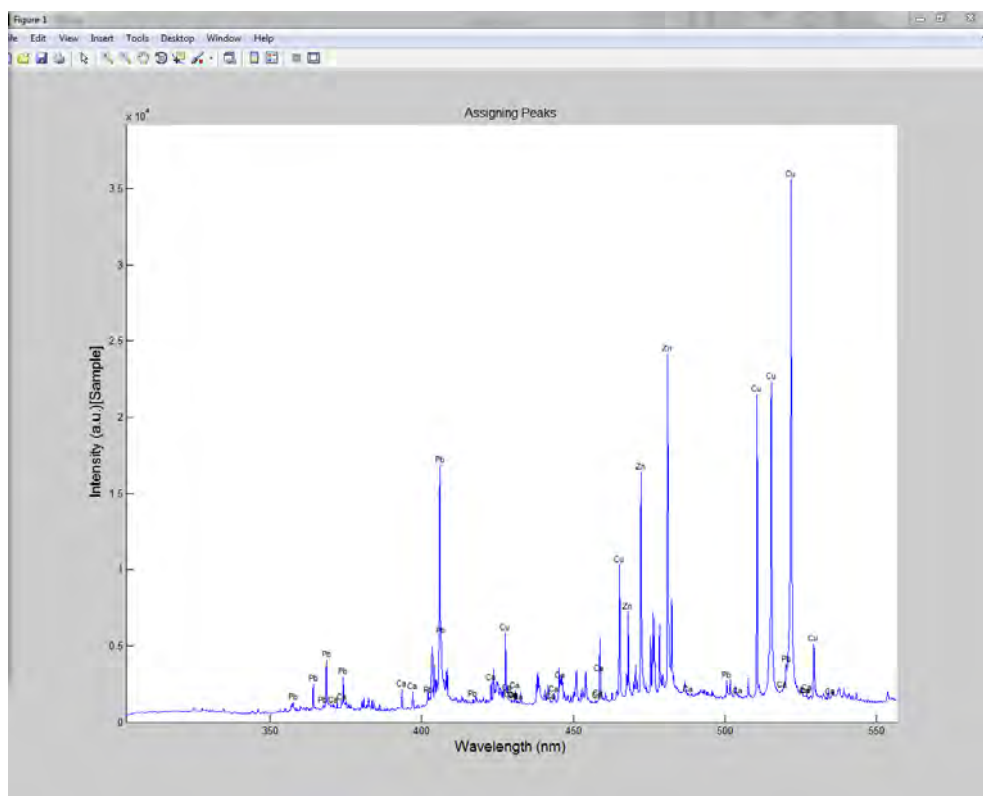


Figura 15. Espectro de la muestra analizada donde se han asignado las líneas principales tras asegurar la presencia de: Pb, Zn, Ca y Cu. También podrían asignarse, por ejemplo, las correspondientes al Mn.

## b) Full Graph

Esta función permite representar automáticamente una gráfica formada por  $n$  puntos, cada uno de los cuales con sus correspondientes barras de error. El programa proporciona el promedio de cada una de las posiciones de análisis y los compara con los promedios correspondientes a las 5 réplicas del experimento. De este modo, es posible evitar que se promedie alguna réplica disonante con el resto de los datos, mejorando así la reproducibilidad de los resultados, disminuyendo su desviación estándar. Inicialmente aparecerá una ventana emergente, mostrada en la Figura 16, donde se debe cumplimentar: la ruta donde se encuentra la carpeta que contiene los



**Settings\_AQ**

**INSTRUCTIONS:**

Enter Paths using this format:

- \*\*\*Main Rule/Data Folder
- \*\*\*Number of Experiments inside Data Folder: X
- \*\*\*Experiments: X Subfolders inside Data Folder (space-separated)

**Example:**

- \*\*\*Main Rule: C:\Matlab\ROUTINAS\ESPECTROS\st-4bs\
- \*\*\*Data Folder: Temperature - Number of Experiments inside Data Folder: 7
- \*\*\*Experiments: -4 0.5 10 15 20 25

**Main Rule:** C:\Users\SALVA\Documents\MIS DOCUMENTOS OLD PC\MATLAB\ROUTINAS\ESPECTROS\st-4bs\

**Data Folder:** acquisition delay 10cm **Number of Experiments inside Data Folder:** 13

**Experiments:** 0 0.2 0.5 0.6 0.625 0.65 0.7 0.725 0.75 0.8 0.9 1.1

**NOTE:**

5 Repetitions (a, b, c, d and e) must be inside of each "Experiment Folder".

**Load** **Save** **Cancel**

Figura 16. Ventana emergente para introducir los datos correspondientes al experimento.

experimentos, el nombre de dicha carpeta, el número de subcarpetas en su interior (cada una de las cuales debe aparecer nombrada con el valor correspondiente al eje X que tendrá en la gráfica final) y el nombre de cada una de estas subcarpetas separados por un espacio. Dentro de cada una de ellas deben encontrarse las 5 carpetas correspondientes a cada una de las réplicas realizadas. El programa muestra, simultáneamente, los espectros correspondientes a todas las réplicas pertenecientes a un mismo experimento y solicita introducir los números correspondientes a los espectros que se deben promediar (separados por un espacio), omitiendo aquellos que difieren del resto. Por ejemplo, en la Figura 17 se muestra el cuadro de diálogo donde se omite el espectro 4 (rodeados en azul). En la esquina superior derecha (rodeado en rojo) es necesario introducir la longitud de onda del pico cuya intensidad neta se quiere representar, así como la longitud de onda del pixel donde se desea tomar su correspondiente *background*. Igualmente, se indicará el rango de pulsos que debe ser promediado. A continuación, en la mitad inferior de la pantalla, se representarán los espectros finalmente seleccionados para ser promediados y, a continuación, se compararán los valores de intensidad neta (de la línea seleccionada) para cada uno de ellos.

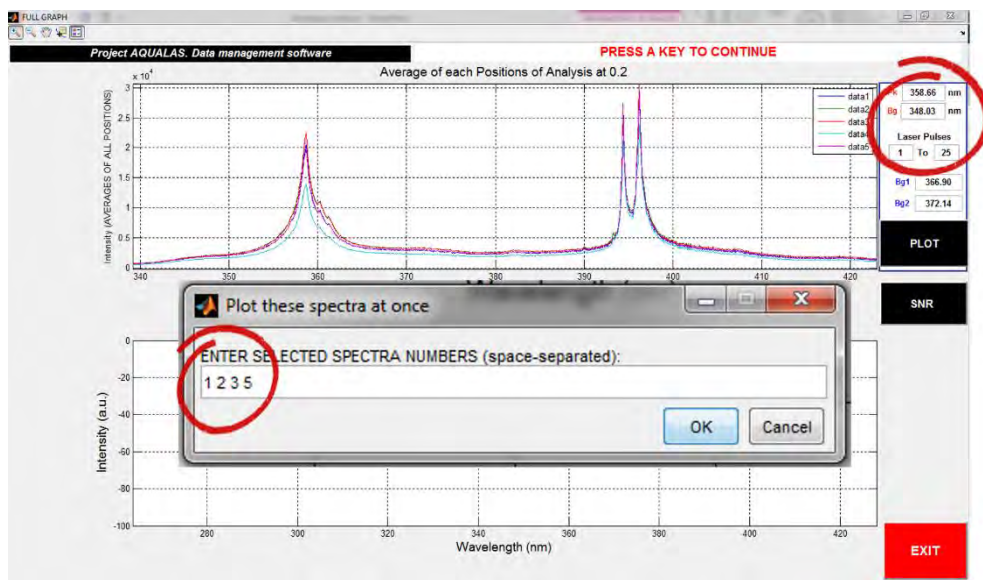


Figura 17. La opción "Full graph" permite inspeccionar los espectros obtenidos y evitar que se promedien aquellos que no estén en consonancia con el resto de los resultados. Rodeada en rojo se indica la zona de la interfaz donde se introducen los datos referentes al pico cuya intensidad neta será calculada. Rodeado en azul se muestran los espectros seleccionados para ser promediados entre sí, en este caso se omite el espectro número 4.

Tras realizar el proceso descrito anteriormente para cada uno de los puntos de la gráfica, el software proporciona directamente la gráfica final de intensidad neta frente a los valores de la magnitud estudiada, observese en la Figura 18. Ello permite realizar la toma de decisiones en tiempo real, ofreciendo la posibilidad de tomar un mayor número de medidas en alguna zona concreta de la gráfica antes de dar por finalizada la campaña, a fin de perfilarla lo mejor posible, o repitiendo algunas de las medidas. Así, en la Figura 18 se observa que las barras de error del primer punto son demasiado amplias, lo que sugeriría la repetición del experimento en esas condiciones para mejorar los resultados. Además, el programa proporciona los valores de la relación señal-ruido (SNR) para cada uno de los puntos.

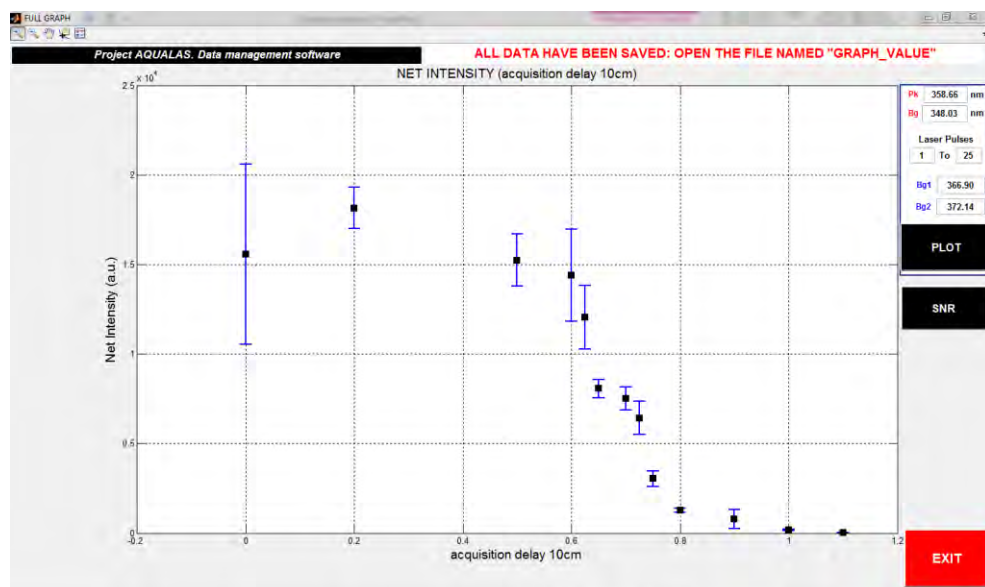


Figura 18. Gráfica final obtenida automáticamente tras el filtrado de datos punto a punto. En este caso se representa la intensidad neta de la línea Cu (I) 521 nm en función del delay de adquisición.

## i) ROH-VIEWER

Esta opción despliega una interfaz, la cual contiene un nuevo menú desplegable en la esquina superior izquierda, mostrado en la Figura 19, similar al incluido en la interfaz principal. Las funciones de este nuevo menú van encaminadas a la visualización directa de los datos. A continuación se comentan las opciones más destacables. Las opciones *Settings* y *Plot all spectra at once* no se comentarán por coincidir con las incluidas en la interfaz principal.

### a) Plot consecutive spectra at once

La opción *Plot consecutive spectra at once* permite representar simultáneamente aquellos espectros incluidos entre los pulsos seleccionados en la esquina inferior izquierda. Como ejemplo, en la Figura 20 se muestran 5 espectros consecutivos

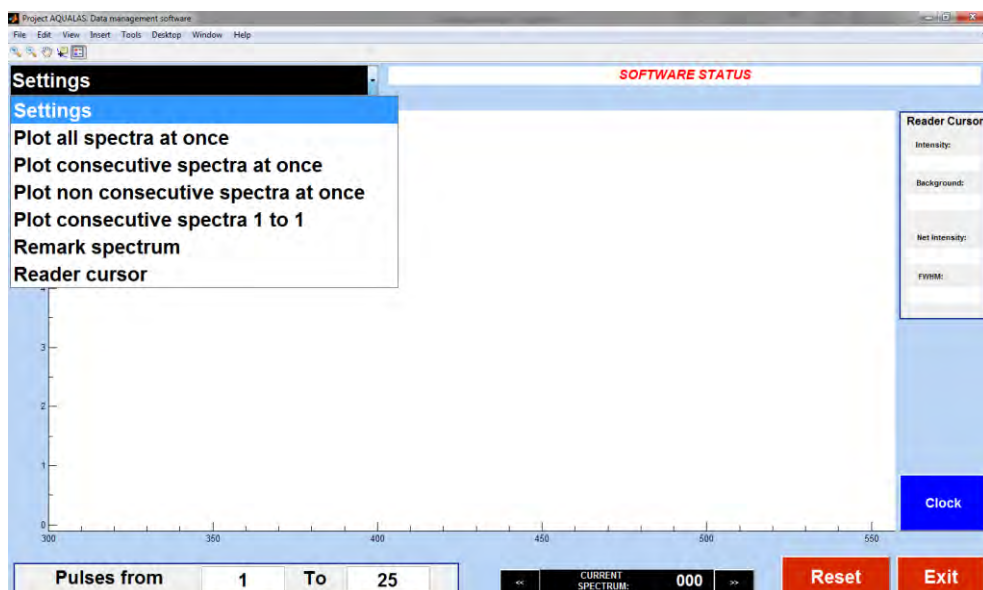


Figura 19. Interfaz desplegada al elegir la función "ROH-VIEWER". Se trata de un visor de espectros cuyas funciones se encuentran en un menú desplegable en la esquina superior izquierda.

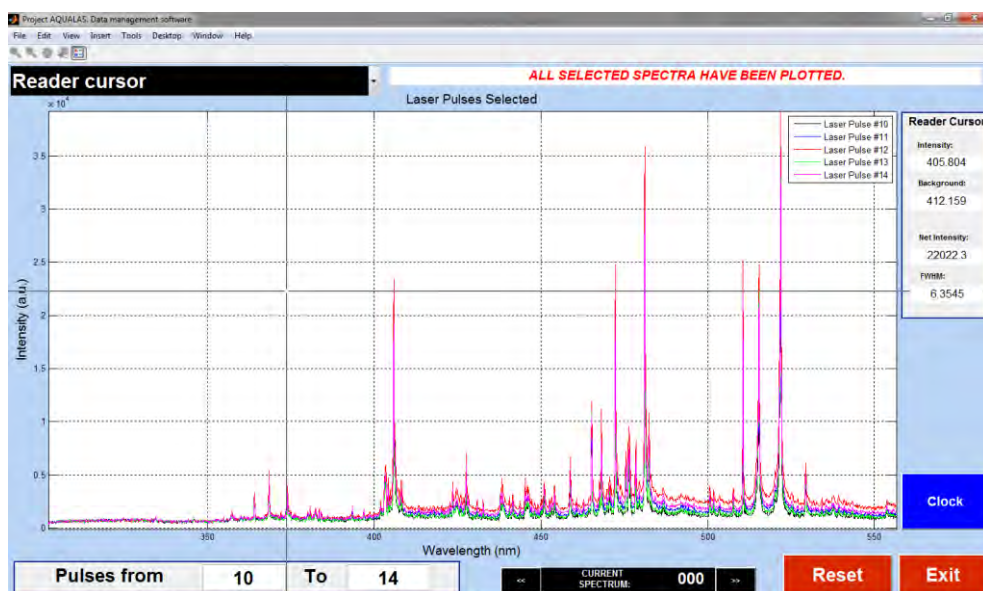


Figura 20. Representación de los espectros consecutivos del 10 al 14. El cursor lector se encuentra activado y la distancia entre dos puntos se muestra a la derecha de la interfaz.

seleccionados desde el pulso 10 hasta el 14. En la misma figura se muestra seleccionada la función *Reader cursor* que permite realizar mediciones sobre la figura tanto en vertical como en horizontal, mostrándose los resultados a la derecha de la interfaz. Esto puede ser especialmente útil para medir anchos de línea (FWHM).

*b) Remark spectrum*

Utilizando esta opción se redibujará cualquier espectro con trazo más grueso para destacarlo del resto, basta con pinchar en el espectro y pulsar la tecla *intro*. Esto es especialmente útil para identificar un espectro dado (por ejemplo el más intenso) únicamente mirando la leyenda, donde aparecerá dicho espectro con trazo más grueso. Como ejemplo, en la Figura 21 se ha resaltado el espectro número 14. Es posible remarcar tantos espectros como se desee volviendo a pulsar cada vez en la opción *Remark spectrum*.

*c) Plot consecutive spectra 1 to 1*

Esta función se usará para mostrar los espectros en pantalla de uno en uno. Para desplazarse de uno a otro se emplearán los botones << y >> situados en la parte baja de la interfaz. Dichos botones se han marcado en la Figura 22.

*d) Plot non consecutive spectra at once*

También es posible comparar espectros no consecutivos entre sí. Para ello se usará la función *Plot non consecutive spectra at once*. En primer lugar se solicitará cuántos espectros se desea comparar, debiendo elegir un número no superior a 15. A continuación se deben introducir los lugares que ocupan esos espectros, siempre separados por un espacio entre ellos. Puede observarse un ejemplo en la Figura 23, donde se han elegido 6 espectros no consecutivos para ser representados simultáneamente.



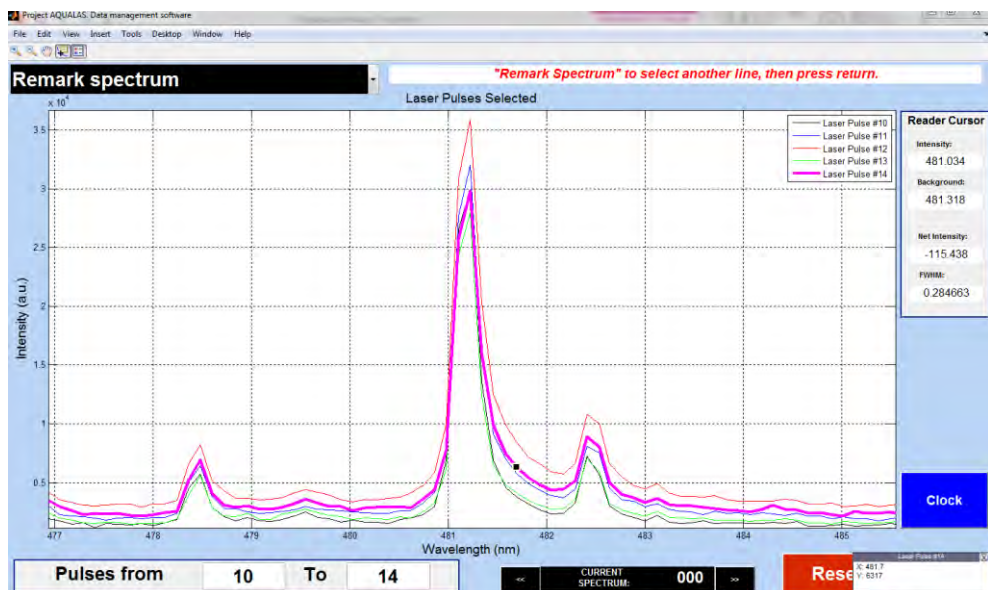


Figura 21. Espectro número 14 destacado con trazo más grueso frente a los demás.  
Para ello se utilizó de la opción "Remark spectrum".

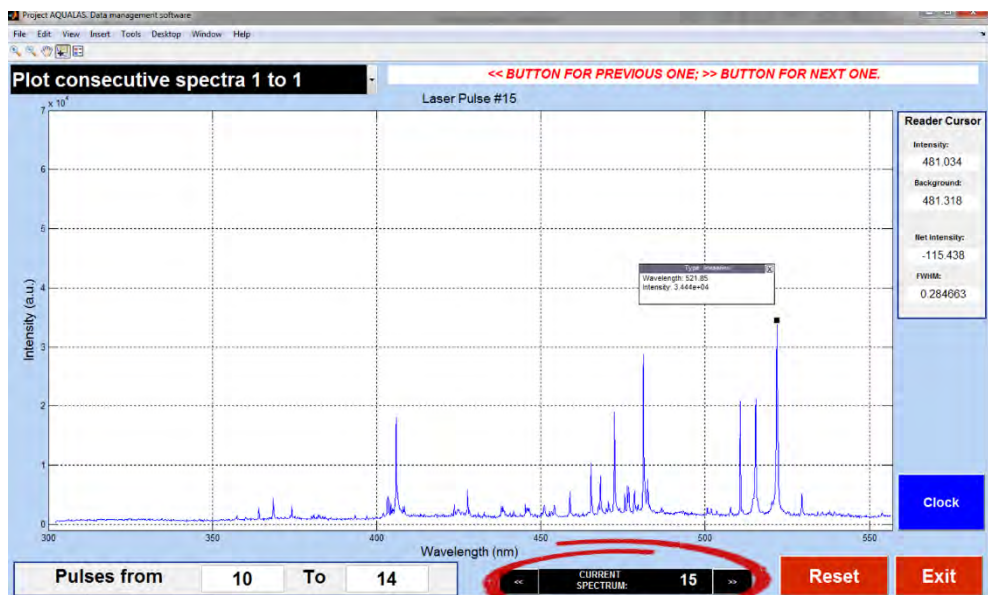


Figura 22. Para mostrar los espectros uno a uno se emplea la función "Plot consecutive spectra 1 to 1". Para visualizarlos deben usarse los botones situados en la parte baja de la interfaz.

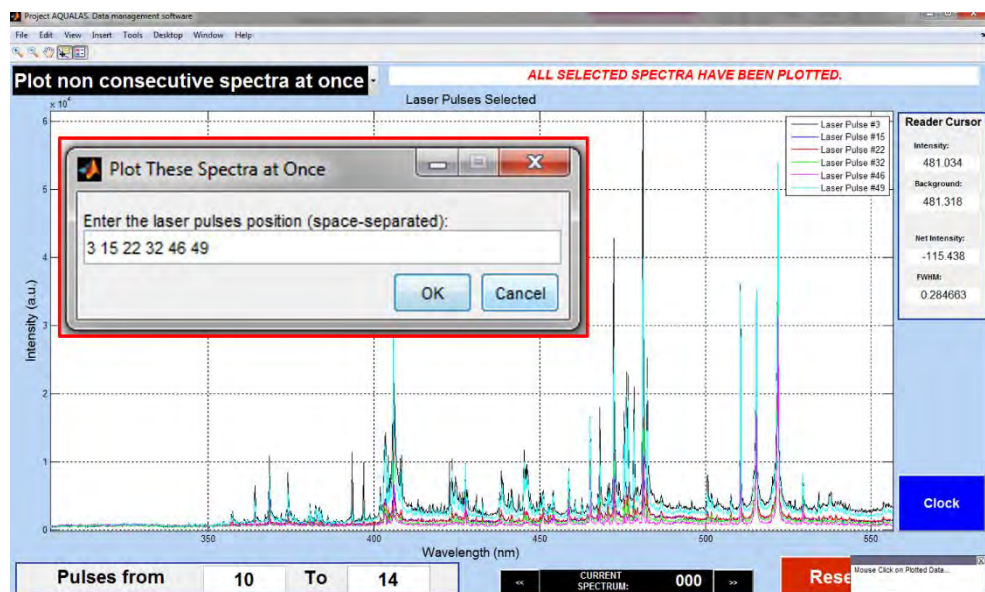


Figura 23. Representación simultánea de 6 espectros no consecutivos utilizando la función "Plot non consecutive spectra at once". En el rectángulo rojo se muestra la ventana previa donde se habrán introducido los espectros que se desean representar simultáneamente.

Como se ha visto, el *software* desarrollado para el analizador subacuático permite ahorrar mucho tiempo, permitiendo obtener los resultados en pocos minutos y en el propio escenario del análisis. Igualmente, debe ser de utilidad para procesar los datos rutinarios obtenidos en el día a día del laboratorio.







# *Anexo 3:*

## *Publicaciones*







Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## Spectrochimica Acta Part B

Journal homepage: [www.elsevier.com/locate/sab](http://www.elsevier.com/locate/sab)

## Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea

S. Guirado <sup>a</sup>, F.J. Fortes <sup>a</sup>, V. Lazic <sup>b</sup>, J.J. Laserna <sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Málaga, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, Spain<sup>b</sup> ENEA – Italian Agency for New Technologies, Energy and the Environment, Via E. Fermi 45, 00044 Frascati (RM), Italy

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 15 December 2011

Accepted 22 June 2012

Available online 4 July 2012

## Keywords:

Laser-induced breakdown spectroscopy

LIBS

Underwater analysis

Optical fiber

Cultural heritage

## ABSTRACT

The main aim of this work is to demonstrate the capability of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the recognition and identification of archeological materials submerged in sea water at depths up to 30 m. For this purpose, a remote LIBS instrument based on a fiber optic cable to deliver the laser beam energy has been evaluated. An air flux was applied to create a sample–air interface prior to laser ablation. This flux prevents the contact of sea water with the sample surface during the analysis. In this way, good quality LIBS spectra were obtained. Parametric studies in the laboratory such as gas flow pressure, beam focal conditions and angle of incidence, among others, were performed to optimize the best conditions for field analysis. Finally, real samples such as different bronzes containing a high oxidation degree were analyzed underwater in the Mediterranean Sea. The dependence of LIBS signal with the analysis depth was also studied. Results obtained in these field trials confirmed the capability of remote LIBS for in-situ analysis of underwater archeological samples.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Nowadays, one of the most important areas of interest in archeology is the characterization of the submerged cultural heritage. The Mediterranean Sea is rich in archeological wrecks due to storms, accidents and naval battles since prehistoric times. Only in the south of Spain, several hundred underwater archeological sites are localized and distributed along the Andalusian coast [1,2]. The historical and cultural values and the significant economic impact of these findings make the existence of control mechanisms necessary to assist in the preservation of the cultural heritage.

Chemical analysis of submerged materials is an extremely valuable source of information on the origin and precedence of the wrecks, and also the raw materials employed during the manufacturing of the objects found in these sites. Nevertheless, sometimes extracting the archeological material from the marine environment is not practical due to the size of the sample, or is not permitted by the legislation or preservation practices. In these cases, the in-situ analysis (in the same place where the archeological materials were discovered) turns into the only alternative for obtaining information about the chemical composition of the object. In fact, the UNESCO [3] considers the in-situ preservation of underwater cultural heritage as “the first option before allowing or engaging in any activities directed at this heritage”.

In spite of this demand, no many analytical techniques are available for the in-situ chemical analysis of submerged archeological artifacts.

Indeed, only those based in laser technology are encouraged for this purpose. Thus, Raman spectroscopy has been recently employed for the analysis of submerged objects [4]. Authors used Raman in order to determine the chemical composition of minerals on the seafloor. Also, the continuous efforts of the laser application laboratory in ENEA (Frascati, Rome) for the design and development of LIF instruments for in-situ measurements underwater must be mentioned here [5]. Nevertheless, although Raman and LIF could be applied in this field, no atomic information is provided. Nowadays, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) provides a new solution for this problem. In the last few years, LIBS has emerged as an analytical technique [6–8] with an important potential for using in archeology [9,10]. LIBS combines many of the required features for this application including multielemental information, no sample preparation, unlimited range of material capability and real time analysis [11,12].

LIBS analysis of liquids was first investigated in 1984 by Cremers and co-workers [13]. The laser–water interaction when a laser pulse is focused into a liquid produces a rapid heating of the liquid followed by its explosive expansion and formation of a gas bubble. As a consequence, the lifetime of the plasma generated is very short leading to a relatively poor signal in a single pulse LIBS analysis [14]. In the last few years, the analysis of submerged materials underwater has appeared as an application area of growing interest. The analytical capabilities of the technique have been improved with the development of double-pulse methodology [15–18]. In this approach, the first laser pulse produces a gas bubble whereas the second pulse ablates the sample and re-excites the plasma inside the bubble. Recently, these configurations have been applied to the qualitative and semi-quantitative analyses of solid samples [19] and

\* Corresponding author. Tel.: +34 952131881.

E-mail address: [laserna@uma.es](mailto:laserna@uma.es) (J.J. Laserna).

sediments [20] underwater. Researchers demonstrated the capability of LIBS to perform underwater analysis of a wide range of materials including metallic alloys (iron, bronzes and precious alloys) and non-metallic samples (rocks and wood).

The capability of LIBS for the recognition and identification of archeological materials underwater has been demonstrated. A remote LIBS instrument based on a fiber optic cable to deliver the laser beam energy [21–24] was developed and adapted to the marine environment. This approach gives the possibility of a LIBS analysis in situations where the sample of interest is not directly accessible [25]. No other analytical technique has the capability to provide the atomic composition of samples submerged tens of meters deep in a real sea environment. In the present system, both the laser beam and the signal are transmitted through the same fiber optic cable, whereas a coaxial gas flux creates a solid–gas interface and improves the ablation efficiency [26]. Archeological samples were analyzed underwater at 30 m in the Mediterranean Sea. Results obtained during field trials allowed the identification by LIBS of different materials and also, demonstrated for the first time the capability of the technique in this real application.

## 2. Experimental set-up

### 2.1. Instrumentation

This manuscript presents on-site LIBS analysis of solid objects performed in a real submarine environment. The instrument is based on a basic setup for underwater laser ablation manufactured by Applied Photonics, Ltd (APL). This setup, a suitcase with an overall weight of approximately 300 kg and dimensions of  $122.5 \times 62.5 \times 77$  cm, comprises the optical module for laser–fiber coupling, a 40 meter long flexible umbilical containing the fiber optic cable and a hand-held probe used for laser ablation. Nevertheless, the APL instrument does not contain the required components for the synchronization and acquisition of LIBS spectra. With the objective to improve the performance and capability of this prototype for the real submarine LIBS analysis, several modifications were achieved in the laser laboratory at the University of Malaga. In this sense, a data-acquisition module consisting of a computer, a spectrometer and a pulse delay generator (which externally controls the system) were installed in the main unit. A sun-readable monitor (22 in.) was also configured within the data-acquisition module. In addition, an auxiliary module was constructed in order to provide total autonomy to the instrument. Fig. 1 shows a schematic diagram of the overall instrument.

The optical module contains the laser head (Q-switched Nd:YAG laser operating at 1064 nm; pulse width 7 ns, 20 Hz, 100 mJ/pulse maximum energy) and all the optical arrangements for launching the laser radiation into the fiber-optic cable and collecting the plasma light for the transmission to an optical spectrograph. Thus, a laser beam is transmitted through 45 m of fiber optic cable to the LIBS probe that must be leaned against the sample. The instrument is equipped with an umbilical that is 40 m in length which connects the probe to the optical module. Also, the umbilical provides mechanical protection for the optical fiber and supplies gas to the submersible probe. The gas supply removes the water from the sample surface and creates a gas–sample interface ideal for underwater LIBS analysis. At the end of the fiber, the hand-held probe focuses the laser beam onto the sample surface by an appropriate optical configuration (a pair of lenses; L1 (collimating): 1 in. diameter, 38 mm focal length and L2 (focusing): 1 in. diameter, 35 mm focal length). With this configuration, the spot size was established at 500  $\mu$ m in diameter. The plasma light is collected through the same optical fiber and returned to the optical module, where it is conducted to the data-acquisition module using a collecting system used to focus plasma light into the spectrometer fiber-optic cable (2 m length, 600  $\mu$ m diameter; NA = 0.22).

The data-acquisition module consists of an aluminum structure specially adapted in order that the spectrometer, the video converter and the PC components could be faithfully fixed. The spectrometer is a crossed Czerny–Turner scheme with a holographic diffraction grating of 1200 lines  $\text{mm}^{-1}$  (Avantes, AvaSpec-2048-USB2 model). This configuration provides a spectral resolution of 0.1–0.2 nm/pixel in the spectral range of 300–550 nm. Concerning PC components, a compact motherboard was chosen in order to reduce the size and weight of the prototype. AvaSoft software was employed for controlling the spectrometer and for data processing. The acquisition delay was established in 1  $\mu$ s which corresponds to the best signal-to-noise ratio (SNR) for the LIBS signal. Also, the video converter installed in the PC allows showing real-time LIBS spectra simultaneously in both, a 22 in. sunlight readable monitor (Litemax SLD2225) installed in the main unit and in a 5.4 in. submersible monitor specially designed for the diver.

Operation of the lasers was externally controlled by a pulse delay generator (Stanford Research Systems model DG535) which allows synchronization of the laser pulse with the detector and control of temporal and data acquisition parameters.

An auxiliary module was developed for field measurements. This module was constructed in a robust structure containing an air compressor (air pressure up to 8 bars) and an external power generator allowing 7 h of continuous operation of the LIBS instrument. Additionally,

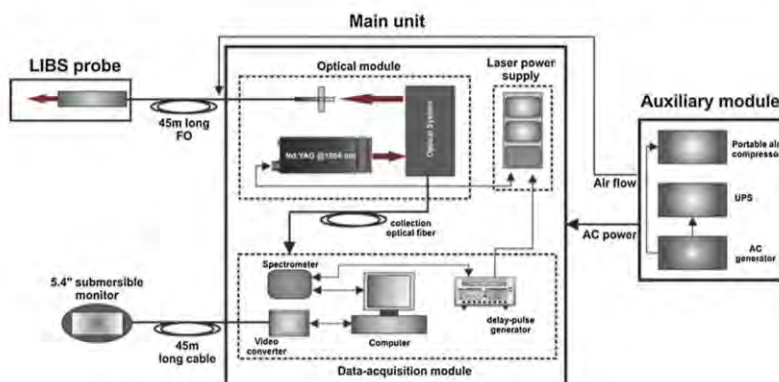


Fig. 1. Overview of the remote LIBS instrument used for the analysis of submerged archeological objects.



**Table 1**  
Additional information of the set of samples analyzed by the remote LIBS instrument.

Item	Origin	Material	Sample description
#1	Organic	Bone	Bone fragment
#2	Inorganic	Ceramic	Archeological pottery
#3	Inorganic	Iron	Archeological iron sample
#4	Inorganic	Bronze	Bronze sheet
#5	Inorganic	Bronze	Archeological bronze
#6	Inorganic	Bronze	Lead bronze
#7	Inorganic	Iron	Calcereous deposit
#8	Inorganic	Silver	Silver sheet
#9	Inorganic	Gold	Gold sheet

an uninterrupted power system (UPS) was installed in the auxiliary module to protect the computer and the laser system from an unexpected power disruption. The UPS also provides emergency power (up to 10–15 min) to the overall system if the input power source (the external electricity generator) fails. Therefore, all these arrangements make the instrument totally autonomous, allowing the LIBS probe operation and the data acquisition in any real environment.

## 2.2. Samples

A set of archeological materials provided by the Centre of Sub-aquatic Archaeology of Andalusia has been characterized underwater by LIBS. Samples were collected from real marine environments in order to evaluate the capability of the remote LIBS instrument under optimal conditions. The assembly of pieces included inorganic (metallic alloys, ceramic and rocks) and organic (wood and bones, among others) samples. These materials are in-homogeneous, present surface roughness and are highly corroded. Additional information regarding the samples analyzed is summarized in Table 1.

In order to simulate the conditions of analysis in a real marine environment, a tank of 100 l in capacity was employed and the water was taken directly from the Mediterranean Sea. All the samples were characterized in the laboratory while a selected group of them were also analyzed during the on-site trials in the Mediterranean Sea.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Optimal conditions for remote underwater LIBS analysis

An important factor that should be taken into account in the design of a remote LIBS instrument is the laser radiation that can be transmitted through the fiber. Due to the damage threshold of the optical fiber (high-OH, UV-grade fiber, 550  $\mu\text{m}$  core diameter), the maximum input laser energy must not exceed 35–40 mJ/pulse using a typical pulse width of 7 ns. For the studies reported here, laser pulse energy of 32 mJ/pulse was used, resulting in an output energy of 16.5 mJ/pulse

(50% transmission). Furthermore, although the transmission of the optical fiber in the UV region is good, the 45 m length produces attenuation of the plasma light below the 350 nm wavelength. In fact, spectra recorded by the remote instrument cover the spectral range of 350–550 nm.

#### 3.1.1. Effect of operational parameters on LIBS signal

With the objective of improving the LIBS signal for minor elements, operational features such as the lens-to-sample distance (LTSD) and the angle of incidence of laser radiation were also optimized. To study these parameters, analysis was conducted on bronze samples.

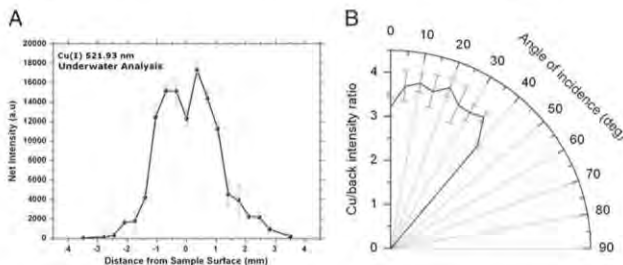
The submersible LIBS probe contains an output aperture (2 mm diameter), whose position must be adjusted to achieve the desired focusing conditions for optimum LIBS analysis. The LIBS probe needs to be in direct contact with the sample surface. The net intensity of Cu (I) (521.93 nm) as a function of the distance from the sample surface is presented in Fig. 2A. A distance of 0 mm means that the sample was placed at the laser focal point. As shown, the net intensity of copper reaches a maximum value when the laser beam was focused 0.5 mm above the sample surface. Similar behavior was observed when the focal point was positioned 0.5 mm below the sample surface. In both cases, at larger distances the LIBS signal decreased. This rather narrow range of operation is due to the decrease of the laser fluence onto the sample surface, which is caused by the short focal length (35 mm) required to focus the laser beam at the optic fiber output. In view of these results, a distance from the sample surface of 0.5 mm about the sample surface was maintained.

The angle of incidence of the laser beam on the sample surface is an important parameter to consider, especially when a diver affected by water currents is working with the probe undersea. Fig. 2B illustrates the influence of the angle of incidence of laser radiation on the LIBS signal in a submersed sample of bronze. As observed, the best analytical performance was obtained when the LIBS probe was almost normal ( $0$ – $10^\circ$ ) to the sample surface. When the copper intensity (Cu (I) 521.93 nm) was normalized to the background, the LIBS response was almost constant from  $0^\circ$  to  $40^\circ$ . No signal was detected at an angle higher than  $40^\circ$  due to difficulties in collecting the plasma light under these conditions.

#### 3.1.2. Gas protection

The use of a gas purge is of key importance for preventing the admittance of water into the LIBS probe. The gas supply removes the water from the sample surface and creates a gas–sample interface ideal for underwater LIBS analysis. As compared to a solid–liquid interface, working in a solid–gas environment improves the ablation efficiency. The gas flow coming from the auxiliary module travels through the umbilical cord and exits the probe through the nozzle located at the probe tip.

Also, plasma emission is increased due to the increased temperature and electron density of the plasma by collisions between the electrons,



**Fig. 2.** Effect of operational parameters on underwater LIBS signal: A) net intensity of Cu (I) (521.93 nm) as a function of the lens-to-sample distance and B) Cu/background intensity LIBS ratio as a function of the angle of incidence between the laser radiation and the sample surface.

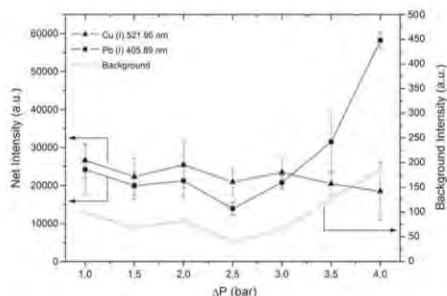


Fig. 3. Influence of the pressure difference ( $\Delta P$ ) between the inside and the outside of the probe in the LIBS signal of Cu (521.93 nm), Pb (405.89 nm) and background intensity.

the ablated material and the surrounding gas. Different gasses ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, He and air) were evaluated in the LIBS analysis of a submerged sample of bronze. Although helium provided the highest LIBS intensity, no additional information concerning the sample composition was observed when compared to air. The air flow was readily available from a portable compressor.

To avoid the entry of liquid into the LIBS probe the pressure difference ( $\Delta P$ ) between the inside and outside of the probe must exceed 1 bar. The influence of  $\Delta P$  on the LIBS signal of Cu (521.9 nm), Pb (405.9 nm) and the background is presented in Fig. 3. As shown, the signal intensity is almost constant for  $\Delta P$  values in the range of 1–3 bars. An increase in LIBS signal and background intensity was observed for higher  $\Delta P$  values. This fact (which will be discussed in the following sections) is especially interesting when working at high depth in

a marine environment. In addition, the precision of the results was quite satisfactory with a RSD of 8–15%.

### 3.1.3. Spectral characterization of submerged materials by remote LIBS

From an archeological point of view, the capability of the remote LIBS instrument for the recognition of submerged materials is of great interest when the finding is not immediately recognizable (low visibility conditions or with a higher corrosion degree). In this sense, the identification of findings of archeological value allows one to make decisions about the best way to collect or not the sample and its posterior preservation.

LIBS spectra in the 350–550 nm range were acquired for the spectral characterization of a number of submerged materials. In order to simulate the real conditions of a marine environment, samples were placed inside a tank filled with seawater. An air flow at  $\Delta P = 1$  bar was used for laboratory studies.

Regarding the acquired spectra in the submerged materials, no self-absorption was observed for the resonant lines. Due to the gas-solid interface generated by the gas flow, the signal level measured in the immersed materials was in the same order as that obtained in air at atmospheric pressure (maintaining the same experimental conditions). Also, the reproducibility of the underwater acquired spectra was in all cases better than 10%. Only samples presenting a high degree of corrosion exhibited shot-to-shot fluctuations exceeding the 10% RSD. Fig. 4 shows the LIBS spectra corresponding to different submerged materials. LIBS spectra were acquired by averaging 50 laser shots on five adjacent positions for each sample to obtain a typical spectrum of the material. As observed, differences among materials are appreciable. Fig. 4A shows that the archeological pottery was composed mainly of quartz ( $SiO_2$ ), clay (alumina-silicate of Ca and Mg),  $TiO_2$  and iron oxides. On the other hand, the bone sample (Fig. 4B) presents intense emission from Ca and Sr. Also, trace levels of Fe were observed in the bone sample. Other materials of interest, which can be found at an archeological

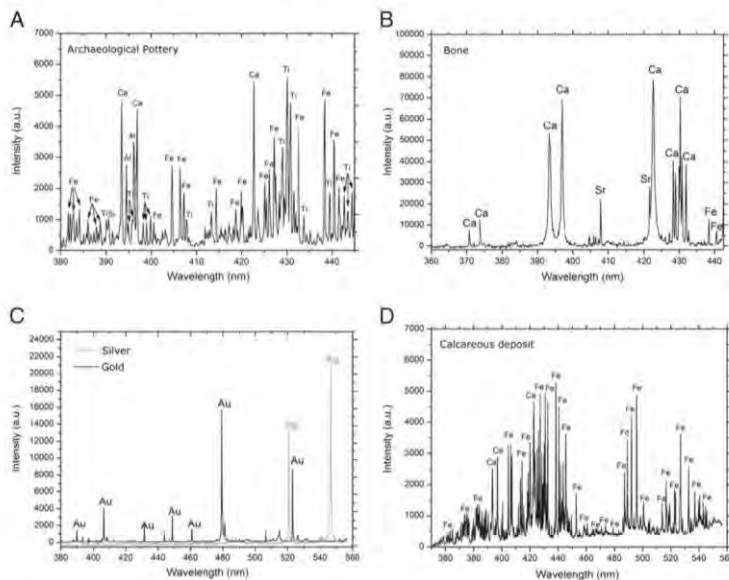


Fig. 4. Underwater LIBS spectra obtained in laboratory of A) archaeological pottery, B) bone sample, C) precious metals, and D) calcareous deposit.



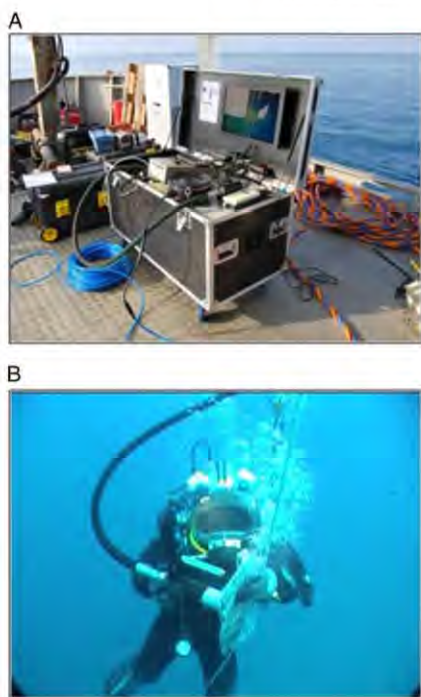


Fig. 5. Pictures taken during the on-site trials on the Mediterranean Sea: A) display of the remote LIBS instrument on the research vessel and B) the diver working at a 30 meter depth.

site, are precious metals (mainly gold and silver). Fig. 4C illustrates the emission lines of both Au and Ag in the spectral range of 380–555 nm. Along the time, the effect of seawater on submersed materials normally produces the deposition of sedimentary layers (concretion) on the sample surface and its oxidation. Fig. 4D shows that these concretion layers are composed of iron.

### 3.2. On-site trials in the Mediterranean Sea. Recognition of archeological materials

The performance of the remote LIBS system was evaluated in a measurement campaign in the Mediterranean Sea. Fig. 5A shows a picture of the instrument deployed on the vessel's board. In order to reach a maximum depth of 30–35 m, the ship was anchored 1 mile away from the coast in the Malaga Bay. The auxiliary module provides total energetic autonomy to the remote system.

With the help of a diving suit, a professional diver was able to operate the hand-held probe near the seafloor at a 30 m depth (Fig. 5B). In addition, the diver was equipped with video and audio recording utilities that allowed communication with the surface operators. An auxiliary diver equipped with a submersible camera recorded all the events during the measurements. Also, this diver was responsible for transporting the submersible monitor.

In a first step, the aim of this campaign was to demonstrate the capability of the remote LIBS system for analysis and identification of underwater materials. At the maximum working depth (30 m), the underwater pressure was 4 bars. In order to guarantee a  $\Delta P$  higher than 1 bar, the input pressure in the LIBS probe was set at the maximum pressure supported by the system (5 bars). To ensure the reproducibility of the results, data were obtained by averaging 100 laser shots on five adjacent positions for each sample to obtain a typical spectrum of the material. In addition, a number of shots were not needed to start getting any spectra. In spite of the poor visibility conditions (less than 1.5 m at 30 m depth), good quality spectra were acquired for a set of samples (see Table 1).

In order to evaluate the capability of the instrument for semi-quantitative LIBS analysis, different bronze materials were measured. Fig. 6 shows the LIBS spectra at 30 m of 3 bronze samples. The main emission lines of Cu, Pb and Zn have been labeled. As shown, it is possible to identify a bronze with a higher content of Zn (Fig. 6A), while the amount of this element in the other two pieces is almost negligible. On the other hand, the stronger emission line of Pb at 405.89 nm appears much more intense in the spectrum of Fig. 6C, allowing an easy identification of a leaded bronze. In the case of an archeological bronze (Fig. 6B), the content of Zn and Pb was found lower in comparison with the other bronze materials. The capabilities shown here are of great interest as they offer the archeologist the possibility to discriminate different materials without extracting the assets from the seafloor.

The influence of the immersion depth on the LIBS signal was an important parameter to evaluate. For this study, the leaded bronze (previously analyzed at 30 m, see Fig. 6C) was analyzed at different depths: 3, 7, 15, 25 and 30 m. The LIBS signal of Pb (I) (405.89 nm) and Cu (I) (521.93 nm) was measured as a function of the immersion depth. The results are presented in Fig. 7. For comparative purposes, the background intensity measured at 414.96 nm has been also plotted. As shown, a progressive decrease in the Pb LIBS signal occurs as the depth increased, whereas the Cu LIBS signal remains almost constant. This different behavior can be attributed to matrix effects; it means that a preferential ablation or fractionation of some species in the laser-induced plasma may occur. In fact, this effect is more pronounced here due to the pulse width (7 ns) and the wavelength (1064 nm) of the laser source. At the nano-second scale, the interaction between the laser pulse and the transient states of the elements in the plume could also evaporate material from the sample surface. Due to this constrain, the variation observed in LIBS signal may be attributed to different rates of volatilization or atomization processes for Pb (latent heat: 862 J/g;  $T_{\text{boiling}}$ : 1740 °C) and Cu (latent heat: 4790 J/g;  $T_{\text{boiling}}$ : 2595 °C) in the plume. This effect, which is well documented for copper-based alloys [27,28], is related to the plasma shielding process and, in our experiment, this parameter is associated to  $\Delta P$ .

The behavior in Pb signal as a function of the immersion depth could be attributed to the different  $\Delta P$  values, since this is the only parameter changing during the experiment. The input pressure in the LIBS probe was set at 5 bars, and consequently  $\Delta P$  decreased from 4 to 1 bar as the depth increases. At higher  $\Delta P$  values (3 m depth,  $\Delta P=4$  bars), the plasma is confined at the sample surface in such a way that much larger shielding is observed due to the larger number density of species. Due to this shielding effect, the tailing edge of the pulse heats significantly the plume and consequently the laser radiation reaching the sample surface is reduced. In this case, ablation in the tailing edge of the pulse only evaporates the more easily vaporizable species in the material, that is, Pb. As a result, Pb is enriched in the plume and re-excited, thus its signal and background intensity grow as compared to  $\Delta P=1$  bar (30 m depth).

Plasma shielding was confirmed by the electron number density ( $N_e$ ). This parameter has been determined from Stark broadening of the Pb I line at 357.37 nm, following the procedure described by Tognoni and

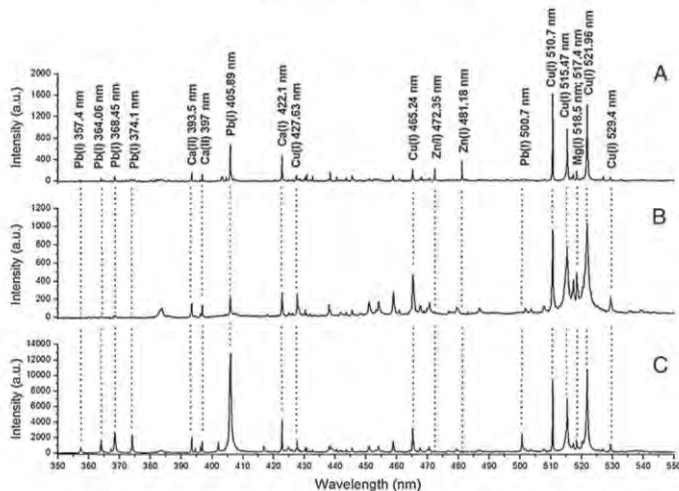


Fig. 6. LIBS spectra of bronze alloys acquired at a 30 meter depth: A) bronze with a higher content of Zn, B) archaeological bronze and C) bronze with a leaded matrix.

coauthors (Chapter 3 of Ref. [7]). In summary,  $N_e$  was derived from the equation:

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = 2w \left( \frac{N_e}{10^{16}} \right). \quad (1)$$

The Stark broadening of the line at 357.37 nm, expressed as the FWHM (full width at half maximum) in nanometers, can be obtained in a semi-empirical way by means of the equation

$$\Delta\lambda_{\text{line}} = \Delta\lambda_{\text{Stark}} + \Delta\lambda_{\text{instrumental}}. \quad (2)$$

from which,  $\Delta\lambda_{\text{line}}$  can be measured directly in the spectra and  $\Delta\lambda_{\text{instrumental}}$  is a fix value equal to 0.14 nm inherent to the Avantes spectrometer used here. Other sources of broadening (i.e. Doppler broadening) can be considered negligible. The value of  $w$ , the electron impact half-width, depends on temperature and it can be found tabulated in the literature. In this experiment, a plasma temperature equal to 9000 K was estimated using a Boltzmann plot. Assuming conditions of local thermodynamic equilibrium, this temperature is the same for all the species. Thus, this method has been applied to Cu lines, for which the slope of the plot can be obtained with better precision than using Pb lines. Substituting the  $w$  value corresponding to the estimated plasma temperature,  $N_e$  can be derived from Eq. (1).  $N_e$  values were  $2.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  at  $\Delta P = 4$  bars and  $1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  at  $\Delta P = 1$  bar (the statistical error of the electron-density measurements was 6%). These values are in agreement with those expected under these environmental conditions. As expected, a higher density of species in the laser plasma is observed when the plasma is more confined (3 m depth). This fact supports our theory, the plasma shielding increases for high values of  $\Delta P$ . Under these conditions, Pb signal is more intense due to the increment of its concentration in the plasma. The results obtained at variable depth are consistent with those shown in Fig. 3 (acquired by changing the input pressure while keeping constant the external pressure of the probe).

#### 4. Conclusions

For the first time, the capability of LIBS for the on-site recognition and identification of immersed materials at a depth of 30 m has been demonstrated by using a remote LIBS instrument. Laser radiation was delivered through a 45-m long optical fiber. A set of archeological objects (inorganic and organic materials) was collected from real marine environments in order to evaluate the capability of the remote LIBS instrument under optimal conditions. In this sense, LIBS signal was not affected by the angle of incidence (between the laser radiation and the sample surface) in a tolerance range between 0 and 40°. The use of a gas purge (air,  $\text{CO}_2$ , Ar and He were evaluated) is required for preventing the admittance of water into the LIBS probe while removing the surrounding liquid. The gas flow creates a solid–gas interface that improves the ablation efficiency. To avoid the entering of liquid into the LIBS probe the minimum  $\Delta P$  must exceed 1 bar. RSD

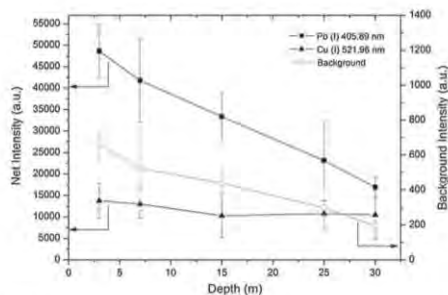


Fig. 7. Influence of the immersion depth on the LIBS signal. In this study, a leaded bronze was analyzed at different depths: 3, 7, 15, 25 and 30 m. The background intensity is also plotted.



values of intensities of the underwater acquired spectra were in all cases better than 10%.

Finally, a measurement campaign was designed to deploy the remote LIBS instrument in a research vessel. Results obtained during the field trials confirmed the capability of LIBS for the identification of underwater archeological materials located dozens of meters (up to 30 m) in a real environment at the Mediterranean Sea. From an archeological point of view, this information is of major interest in determining the geographical origin of the object and it may help us to understand its historical context without altering the archeological sites. Thus, the novelty of this application opens a new horizon to the LIBS technique.

### Acknowledgments

Research is funded by the project AQUALAS, a joint effort of Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (IAPHI), Centro de Arqueología Subacuática (CAS) and the University of Málaga (UMA).

### References

- [1] C. Bonifacio, Galeones con Tesoros. Dónde están hundidos, Qué llevaban, Muñoz Moya Editores Extremeños, Bienes, 2008.
- [2] C. León Amores, Buceando en el Pasado, Espasa Calpe, Madrid, 2009.
- [3] UNESCO, Convention on the Protection of the Underwater Cultural Heritage, Paris, 2001.
- [4] S.N. White, R.M. Dunk, E.T. Peltzer, J.J. Freeman, P.G. Brewer, In situ Raman analyses of deep-sea hydrothermal and cold seep systems (Gorda Ridge and Hydrate Ridge), *Geochim. Geophys. Geosyst.* 7 (2006) Q05023, <http://dx.doi.org/10.1029/2005GC001204>.
- [5] R. Fantoni, R. Barbini, F. Colao, D. Ferrante, L. Fiorani, A. Pallucci, In: Integration of two lidar fluorosensor payloads in submarine ROV and flying UAV platforms, *EARSeL eProc.* 3, 2004, pp. 43–53.
- [6] J.J. Radziemski, D.A. Cremers, *Laser-Induced Plasma and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1989.
- [7] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [8] J.M. Vadillo, J.J. Laserna, Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 147–161.
- [9] A. Giakoumaki, K. Melessanaki, D. Anglos, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-applications and prospects, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 749–760.
- [10] F.J. Fortes, M. Corrés, M.D. Simón, L.M. Cabalin, J.J. Laserna, Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 554 (2005) 136–143.
- [11] F.J. Fortes, J. Cuñat, L.M. Cabalin, J.J. Laserna, In situ analytical assessment and chemical imaging of historical buildings using a man-portable laser system, *Appl. Spectrosc.* 61 (2007) 558–564.
- [12] J. Cuñat, F.J. Fortes, L.M. Cabalin, F. Carrasco, M.D. Simón, J.J. Laserna, Man-portable laser-induced breakdown spectroscopy system for in situ characterization of karstic formations, *Appl. Spectrosc.* 62 (2008) 1250–1255.
- [13] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, T.R. Loree, Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark, *Appl. Spectrosc.* 38 (1984) 721–726.
- [14] B. Charfi, M.A. Harith, Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1141–1153.
- [15] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Colao, R. Fantoni, Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1431–1438.
- [16] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, Double-pulse LIBS in water bulk and on submerged bronze samples, *Appl. Surf. Sci.* 247 (2005) 157–162.
- [17] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, M. Capitelli, From single pulse to double pulse ns-laser induced breakdown spectroscopy under water: elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 721–738.
- [18] V. Lazic, S. Jovicic, R. Fantoni, F. Colao, Efficient plasma and bubble generation underwater by an optimized laser excitation and its application for liquid analysis by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1433–1442.
- [19] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzichino, Recognition of archaeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1014–1024.
- [20] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzichino, S. Jovicic, Underwater sediment analyses by laser induced breakdown spectroscopy and calibration procedure for fluctuating plasma parameters, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 30–39.
- [21] B.J. Marquardt, S.R. Goode, S.M. Angel, In situ determination of lead in paint by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic probe, *Anal. Chem.* 68 (1996) 977–981.
- [22] R.E. Neuhauser, U. Parne, R. Niessner, Utilization of fiber optics for remote sensing by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS), *Appl. Spectrosc.* 54 (2000) 923–927.
- [23] A.I. Whitehouse, J. Young, I.M. Botheroyd, S. Lawson, C.P. Evans, J. Wright, Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 821–830.
- [24] S. Palanco, J.J. Laserna, Full automation of a laser-induced breakdown spectrometer for quality assessment in the steel industry with sample handling, surface preparation and quantitative analysis capabilities, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 1321–1327.
- [25] F.J. Fortes, J.J. Laserna, The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: no limits on the horizon, *Spectrochim. Acta Part B* 65 (2010) 975–980.
- [26] D.C.S. Beddows, O. Samek, M. Jiska, H.H. Telle, Single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of samples submerged in water using a single-fiber delivery system, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1461–1471.
- [27] O.V. Borisov, X.L. Mao, R.E. Russo, Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 1693–1704.
- [28] V. Margetic, A. Pakulev, A. Stockhaus, M. Bolshov, K. Niemax, R. Hergenroder, A comparison of nanosecond and femtosecond laser induced plasma spectroscopy of brass samples, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 1771–1785.



# Effect of Pulse Duration in Multi-Pulse Excitation of Silicon in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Salvador Guirado, Francisco J. Fortes, Luisa M. Cabalín, Javier J. Laserna\*

University of Malaga, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, Campus de Teatinos s/n, 29071 Malaga, Spain

The aim of this study is to investigate the mechanisms responsible for the increase in ablated mass and signal enhancement observed on multi-pulse excitation. Several experiments were designed to obtain evidence that confirms the laser-sample and/or laser-plasma interaction, with special attention to the role of the pulse width on these effects. A train of pulses, with a separation of a few microseconds between pulses, was used for laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis. The signal emission of Si was improved by an enhancement factor of about 60 compared to conventional single-pulse LIBS (SP-LIBS). The number of spikes, their amplitude, and their pulse duration were found to be variable for different Q-switch delays. A temporal study was performed to determine whether or not a laser-plasma interaction took place. The effect of pulse width (as responsible of laser-sample interaction) was also evaluated. The results demonstrate that, although both interactions contribute to the observed effect, the process is predominantly governed by the pulse width.

Index Headings: Laser-induced breakdown spectroscopy; LIBS; Multi-pulse; Signal enhancement.

## INTRODUCTION

During the last decade, the use of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has experienced a spectacular growth, as revealed by the large number of reported applications.<sup>1–3</sup> LIBS applications are tied to the well-known analytical capabilities of the technique and range from deep-ocean<sup>4</sup> to space-mission<sup>5</sup> applications, and from archeological<sup>6</sup> and environmental<sup>7</sup> to security applications.<sup>8</sup> However, LIBS still suffers from relatively poor sensitivity compared to other analytical methods, and this often limits the analytical performance of the technique.<sup>9</sup> In an attempt to increase the analytical sensitivity of conventional single-pulse LIBS (SP-LIBS), researchers developed double-pulse LIBS (DP-LIBS), which has revolutionized the way in which LIBS measurements were performed. The emission enhancement mechanisms for DP-LIBS have been stated by Scaffidi et al.<sup>10</sup> and Babushok et al.<sup>11</sup> In brief, the first laser pulse affects the sample, and the resulting shock wave displaces the surrounding gas. Then, a second pulse interacts with the material within the first plasma plume, resulting in an enhancement of the LIBS signal. Collinear, orthogonal, and cross-beam DP-LIBS configurations, with sequential laser wavelengths (1064, 532, 355, and 266 nm) and pulse widths (in nanoseconds and femtoseconds) have been explored.<sup>11</sup> Among all the

proposed configurations, the collinear DP approach is the most commonly used method in the literature.

Although multi-pulse LIBS (MP-LIBS) has been studied for almost 20 years, only in recent years has its use as an alternative to improve the analytical sensitivity of LIBS drawn the interest of many authors. Multi-pulse LIBS operates in a collinear configuration and has the advantages of using a unique laser source, avoiding problems related to the alignment and synchronization among several laser sources and reducing the instrument dimensions and costs. In contrast, the variation and control of pulse energies and the delay between laser pulses are limited. Already in 1969, the pioneering work of Piepmeyer and Malmstadt<sup>12</sup> demonstrated that a multispike laser pulse was a good way to further excite the sample species once it entered the plume. Authors used up to three laser pulses, separated by 0.5  $\mu$ s, to study the emission from an aluminum alloy. Two years later, these results were confirmed by Scott and Strasheim.<sup>13</sup> But it was not until over two decades later that publications in this field<sup>14–16</sup> highlighted the advantages of MP-LIBS. The number of articles published in the last few years on this topic has increased considerably.<sup>10,17–25</sup> Authors have addressed their efforts to improving the analytical capabilities of LIBS in terms of sensitivity. Lazic et al.<sup>17</sup> used MP-LIBS for the analysis of bulk solutions containing Cr, Mg, and Mn. In this case, the first pulse was used to produce a gas bubble, whose radius was further expanded by the successive pulses of the train. Therefore, the plasma elongation was avoided inside the bubble, and consequently, the second pulse was well coupled in the focal point. The effect of ambient gases on the ablation process also has been reported.<sup>18</sup> An ablation rate and signal enhancement with increasing gas density was observed. Under these conditions, the expansion of the plasma is more restricted and the density and temperature of the plasma increase.

Apart from the characteristics of the laser bursts and the optical setup used,<sup>16,19</sup> the mechanisms proposed to explain the enhancement effects observed using MP-LIBS involve laser-plasma interaction and laser-sample interaction phenomena. Hartmann et al.<sup>20</sup> investigated the dynamics of plasma expansion and concluded that laser-sample interaction is the dominant process explaining the high ablation rates observed in multi-pulse (MP) mode, with practically no interaction within the laser-induced plasma (LIP) from the previous pulses of the burst. Authors also highlighted that the earlier laser pulses preheat the sample surface, increasing melt ejection and producing a reduced particle density close to the interaction point that increases vapor ejection.

Received 23 December 2013; accepted 14 May 2014.

\* Author to whom correspondence should be sent. E-mail: laserna@uma.es.  
DOI: 10.1366/13-07438

1060 Volume 68, Number 9, 2014

0003-7028/14/0809-1060/\$05.00  
© 2014 Society for Applied Spectroscopy

APPLIED SPECTROSCOPY



They also indicated that MP plasmas exhibit higher volumes and longer lifetimes than single-pulse (SP) plasmas. Galbács et al.<sup>21</sup> reported that, although the increase in ablated mass (due to the preheated sample surface) appears to be an important factor, laser-plasma interaction also must be taken into account. Also, the rarefied medium created by the first LIP in MP-LIBS reduces the laser-shielding effect for the second laser pulse and leads to a faster and greater expansion of the second LIP compared to SP-LIBS.<sup>26–28</sup> In addition, Balzer et al.<sup>24</sup> and Cabalin et al.<sup>25</sup> demonstrated the potential of a MP laser excitation scheme for studying the deep stratigraphy of galvanized steel. In both cases, results were comparable to those obtained using SP- and DP-LIBS, resulting in a higher ablation efficiency with a unique laser burst. However, in-depth information also depends on the burst parameters (energy, interpulse separation, and energy distribution within the burst) and while Balzer et al.<sup>24</sup> needed just 2 mJ to measure 3–11 µm thicknesses of Zn coatings, Cabalin et al.<sup>25</sup> was able to remove up to 90 µm of pure Zn, although only a 20 µm Zn coating on a galvanized steel plate (the maximum thickness provided) was measured experimentally at laser burst energies of 20 and 60 mJ.

The main goal of the present article is to investigate the mechanisms responsible for the observed effects on the MP excitation. To do this, several experiments were designed to obtain evidence confirming the laser-sample and/or laser-plasma interaction, with special attention to the role of the pulse width on the aforementioned effects. The influence of pulse duration was specifically addressed in the laser material-processing field.<sup>29–31</sup> In fact, significant heat conduction takes place inside the target while matter is ablated, and part of the incoming laser energy is employed for reheating the LIP and the breaking down of the matter ablated by the laser pulse. In addition, although the predominant mechanism should depend largely on the working conditions, both laser-sample and laser-plasma interactions must be taken into consideration for a better understanding of the processes involved in MP-LIBS. Hence, the two mechanisms are not competitive, and the observed greater ablation and emission enhancements are due to a cooperative interplay between them.

## EXPERIMENTAL SETUP

**Instrumentation.** A Q-switched neodymium-doped yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) laser (Quantel, Brilliant) operating at 1064 nm (pulse width 8 ns, 20 Hz, and 400 mJ/pulse maximum energy) was used to generate MPs on the sample surface in air at atmospheric pressure. The laser beam was guided toward the sample surface using a beam-expander and a dichroic quartz mirror (Lambda Research Optics, Inc.). The 5X beam expander consisted of a couple of 1064 nm antireflection-coated lenses with focal length –25 mm (25.4 mm diameter) and +125 mm (50.8 mm diameter). Two rotatable half-wave retardation plates (diameter 25.4 mm; Eksma Optics) were inserted into the optical path to vary the laser energy delivered to the sample without changing the beam profile. Finally, the laser

beam was focused with a 150 mm focal length (50.8 mm diameter) onto the sample surface. Laser beam was guided and focused at normal incidence onto the sample surfaces, which was positioned on a manual XYZ translation stage. The sample surface was located at the focus of the laser beam.

Plasma light was collected using a quartz optical fiber (2 m long, 400 µm in diameter, 0.22 NA; Ocean Optics) placed perpendicularly to the laser beam. The optical collection geometry was chosen for efficient plume coverage. The output of the optical fiber was coupled onto the entrance slit (10 µm width) of a triple-indexable grating Czerny–Turner spectrograph (Acton Research Co., SpectraPro 275, F/3.8) fitted with three gratings of 300, 600, and 1800 grooves mm<sup>–1</sup>. The 1800 grooves mm<sup>–1</sup> grating was employed in this study, providing a linear reciprocal dispersion of 1.5 nm mm<sup>–1</sup>. The spectrally resolved light was detected using an intensified charge-coupled device (iCCD) detector (1024 × 512 pixels, with intensifier diameter of 18 mm; Andor iStar DH501-25F-03). An optical resolution equal to 0.04 nm per pixel was achieved using this configuration in the spectral region of interest (266–314 nm). The values of the acquisition delay time, integration time (varied with a delay/pulse generator), and multi-channel plate gain were modified according to the experimental requirements.

A pulse/delay generator (Stanford Research Systems, model DG535) was used in this setup to externally control the aperture of the laser Pockels cell and to extract a train of pulses during one lamp flash. It was also employed to synchronize the iCCD gate aperture with a chosen laser pulse, changing the acquisition delay time and the integration time of the iCCD detector.

The number of pulses, the interpulse time gaps, and the laser pulse shape were monitored using a fast photodiode (Thorlabs DET10C). Crater depths presented in this work were characterized by using an inverted metallographic microscope (Nikon Eclipse MA100).

**Materials.** Silicon metallic sheets (purity of 99.99%, thickness of 0.4 mm; Alfa Aesar) were used for the optimization of the MP excitation regime. The results were compared to those obtained using a conventional SP-LIBS scheme. To ensure the reproducibility of the LIBS results, each measurement was made on a fresh surface.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Multi-Pulse Excitation.** Details for MP excitation recently have been reported.<sup>25</sup> The opening of the Pockels cell at shorter delays from the beginning of the flash lamp produces a train of pulses with variable amplitudes and separated in time more or less equidistantly. This could be explained by a relatively slow (about 80–100 µs) electronic closing of the Pockels cell and by its fast opening when the laser resonator is only slightly above the lasing threshold. This allows the population inversion to build up again above the laser threshold during the lamp flash and before the Q-switch (QS) is fully closed.

The number of spikes, their amplitudes, and the total pulse energy were found to be variable for different QS delays in the range from 110 to 140 µs. A comparison of

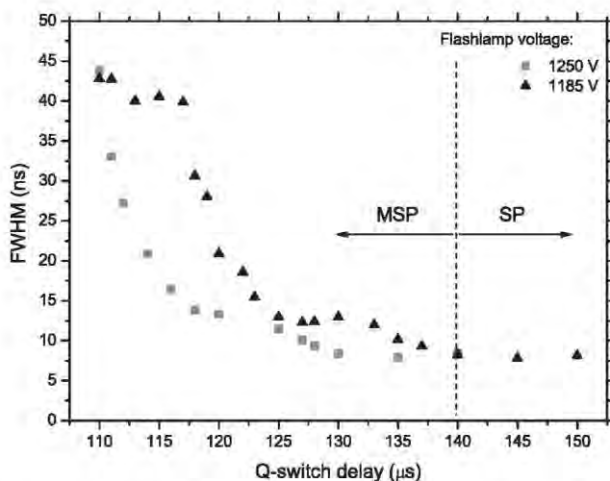


Fig. 1. Pulse duration of the first spike as function of QS delay. Data refer to flashlamp voltages of 1185 and 1250 V.

the shape and interpulse time gap of the sequential MPs obtained at different QS delays can be checked elsewhere.<sup>28</sup> At a QS delay of 120  $\mu\text{s}$ , as employed here, the spikes were uniformly separated by 7.40  $\mu\text{s}$ , with a constant time gap with respect to the first pulse, except for pulse 2. The maximum total duration of the pulse train was 70  $\mu\text{s}$ , and the energy of each spike of the laser burst was stable to 20–30% relative standard deviation (RSD). In addition, the RSD for the pulse ratio (i.e., spike 2 to spike 1, spike 3 to spike 2, and so on) was around 1–2%. In contrast, QS-delay settings beyond 140  $\mu\text{s}$  represent the classic SP regime. The pulse width (full-width half-maximum (FWHM)) for the first spike also depended on the QS delay, whereas the pulse width of the remaining spikes was 40 ns. Figure 1 shows the FWHM of the first spike at each QS-delay setting. For comparative purposes, the data are in reference to two flashlamp voltages, 1185 and 1250 V. As shown, the pulse width grows almost exponentially in the MP regime until reaching a maximum value of  $\sim 43$  ns at QS delay of 110  $\mu\text{s}$ .

Although the trend is similar, the pulse duration varies depending on the voltage applied. In the SP regime, the pulse width is 8 ns. The pulse energies and the FWHMs for the first pulse and spike in the MP sequence at different QS delays, ranging from 110 to 140  $\mu\text{s}$ , are summarized in Table I.

#### Laser-Sample and Laser-Plasma Interactions in Multi-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.

The influence of laser-sample and laser-plasma interactions on the LIBS signal, as described in the literature, were assessed to explain the effects observed in MP excitation. With the objective of evaluating the relative contribution of both interactions, we first conducted temporal studies. Figure 2 shows the net intensities of Si at 288.16 nm in SP excitation and MP excitation as a function of the acquisition delay time. Similar behavior was observed when other emission lines (Si I 251.61 and Si I 390.55 nm) were studied. In this experiment, the plasma emission intensity was measured in temporal windows of 500 ns from 0 to 70  $\mu\text{s}$ . The total pulse energy

TABLE I. Pulse width and pulse energy for the first spike in the MP sequence at several QS delays and two lamp-voltage settings.

Q-switch delay ( $\mu\text{s}$ )	Flashlamp voltage: 1185 V		Flashlamp voltage: 1250 V	
	FWHM (ns)	Pulse energy (mJ/pulse)	FWHM (ns)	Pulse energy (mJ/pulse)
110	42.8	54.6	43.8	99.0
111	42.7	57.6	33.0	101.2
112	41.4	60.6	27.2	103.3
114	40.3	66.2	20.9	109.2
116	40.2	70.7	16.4	114.1
118	30.6	75.6	13.8	121.5
120	20.9	79.8	13.3	129.5
125	12.9	92.6	11.5	137.0
130	12.9	107.5	8.4	155.0
135	10.2	112.5	7.9	170.0
140	8.2	134.0	8.5	185.0

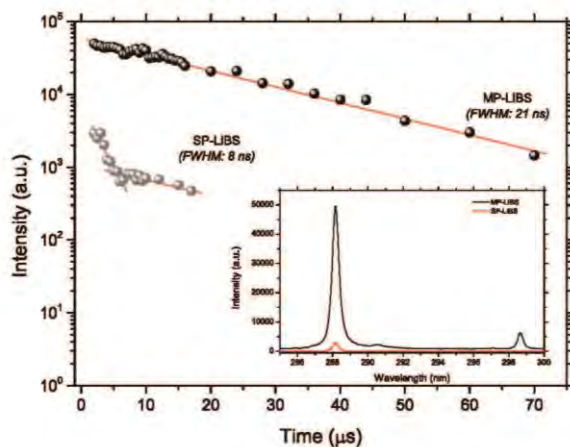


FIG. 2. Net intensity of Si (I) 288.16 nm for SP- and MP-LIBS as function of the acquisition delay. The integration time was fixed at 500 ns. Comparative LIBS spectra of Si in both configurations is shown in the inset.

was set at 75 mJ for both configurations. The inset in Fig. 2 shows comparative LIBS spectra of Si in both configurations, where the difference in intensity can be clearly seen. As shown, the use of MPs provides the enhanced emission as well as a longer lifetime of the emitting species. Thus, while the signal almost disappears after 5  $\mu$ s in SP-LIBS as a consequence of the fast recombination and cooling of the plasma, the signal is still appreciable at 70  $\mu$ s in MP excitation. At 10  $\mu$ s, the signal recorded is from a SP in both configurations, and

although the energy of the first pulse in MP is lower than that in SP, the LIBS intensity is considerably higher. In this interval, this could be a consequence of the interaction between the first spike (higher pulse width) in the laser burst and the sample. Nevertheless, the interaction between the successive spikes and the LIP could also contribute to the re-excitation mechanism. To verify this, we used a photodiode to measure the laser light and another photodiode to measure the light coming from the LIP. Both signals (the plasma emission

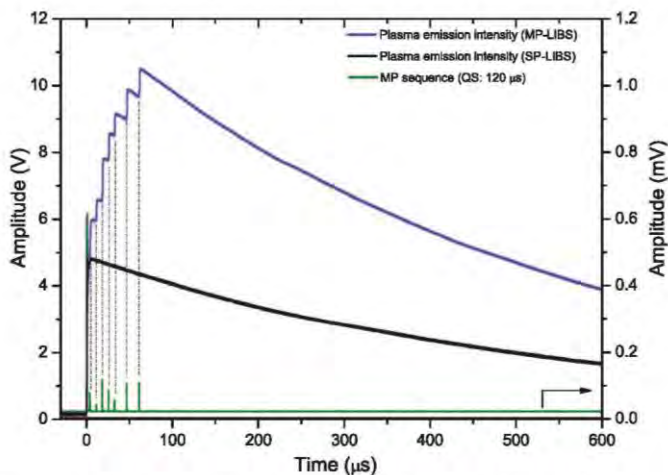


FIG. 3. Plasma emission intensity for SP (black) and MP (blue). The MP sequence at a QS delay of 120  $\mu$ s is also plotted.



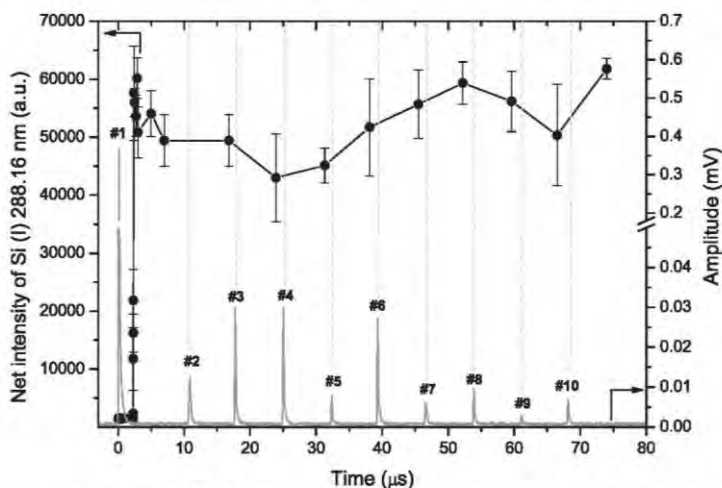


FIG. 4. Net intensity of Si (I) 288.16 nm for MP-LIBS as function of the integration time. For comparison, the MP sequence at a QS delay of 120  $\mu$ s is also plotted.

intensity for the SP and MP) were simultaneously recorded and are plotted in Fig. 3. Moreover, the laser wavelength was blocked using an appropriate filter. The MP sequence at QS delay 120  $\mu$ s is also in the graph. As observed, an increase of plasma emission intensity in MP configuration appears that clearly corresponds to each of the individual spikes. In contrast, this does not occur in the SP. As a consequence, these results could be evidence of the contribution of a laser-plasma interaction to the re-excitation mechanism.

To confirm these results, we evaluated the cumulative effect of each individual spike on the LIBS signal (Fig. 4). By systematically varying the integration time, we studied the influence of each spike on the spectral line

intensity. In this case, at a fixed acquisition delay time (0  $\mu$ s), the integration time was sequentially increased in steps of 7  $\mu$ s until it reached 80  $\mu$ s. In addition, to define the initial rise of the curve, the step size was shorter in the interval 0–8  $\mu$ s. If a correlation exists between the amplitude of each spike and the Si intensity, we could talk about re-excitation. Each point in the graph thus reflects the observed signal just before the arrival of the next spike of the pulse train. For the sake of comparison, the MP sequence at a QS delay of 120  $\mu$ s is also plotted in Fig. 4. However, there is no direct relationship between the incidence of a new spike and the Si signal, and although the major contribution is due to the interaction between the first spike in the laser burst

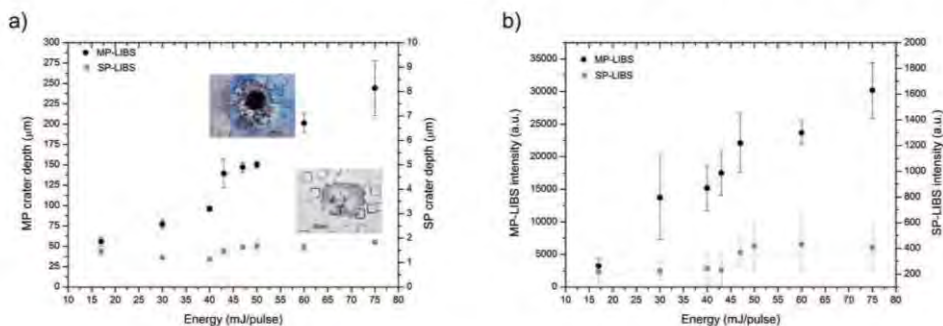


FIG. 5. (a) Crater depth as a function of the laser pulse energy in both MP-LIBS and SP-LIBS configurations. (b) The LIBS signal of Si 288.16 nm as a function of the laser pulse energy in both MP-LIBS and SP-LIBS configurations. For this study, energy values ranging from 15 to 80 mJ/pulse were tested.

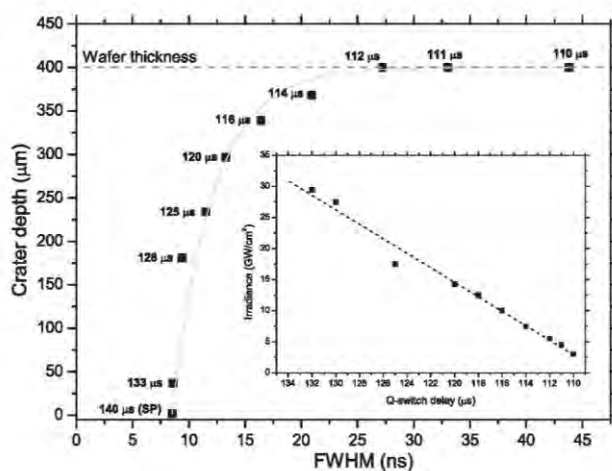


Fig. 6. Crater depth (in micrometers) as a function of the pulse duration in a Si wafer at different QS-delay settings ranging from 110 to 140  $\mu$ s. Data refer to a unique laser event (35 mJ/pulse) at a flashlamp voltage of 1250 V. The inset shows the decrease in laser irradiance with the increase in pulse duration.

and the sample, the successive spikes contribute to maintaining the emission for a longer time and promoting a longer plasma persistence.

The phenomena observed in MP-LIBS are also a consequence of the extended laser-sample interaction in this regime. Several ablation events, separated from each other by a few microseconds and hitting on the same sample location, affect the physical, chemical, and optical properties of the sample surface. To establish a correspondence between the laser-sample interaction and the signal enhancement, the crater depth and its associated spectral line intensities in both the SP and MP configurations were acquired at variable laser pulse energies, ranging from 15 to 75 mJ. The results are plotted in Fig. 5. The measured pulse width was 8 ns in SP-LIBS (QS delay of 140  $\mu$ s) and 21 ns for the first spike of the MP train (QS delay of 120  $\mu$ s). As shown in Fig. 5a, the measured crater depth was  $\sim$ 250  $\mu$ m in MP ablation, whereas the crater depth was lower than 2  $\mu$ m in the SP regimen at the maximum energy studied, 75 mJ/pulse. As expected, the dependence of crater depth (and, therefore, the ablated mass) on the laser pulse energy is almost linear in the MP configuration.<sup>14</sup> However, in SP, a shielding effect exists due to the LIP produced in front of the sample that avoids ablated material being raised by increasing the laser energy.<sup>14</sup> Photographic details of the craters generated in the MP and SP approaches are also in Fig. 5. In addition, Fig. 5b shows a similar behavior in the acquired signal emission. The Si emission line at 288.16 nm was measured in this experiment. At lower energy, the increase in intensity is 15- to 20-fold, whereas at beam energies greater than 30 mJ/pulse, the increase is even larger, about 60-fold. Figure 6 shows the crater depth for a Si wafer for pulse

widths between 8 and 45 ns. The total laser pulse energy was kept constant at 35 mJ/pulse using an optical attenuator (as described in the Experimental section). It is clear that the laser irradiance decreases with an increase in pulse duration, as shown in the inset to Fig. 6. In each case, the crater depth was measured for a unique laser event. As we can see, the crater depth increases rapidly with the pulse duration, from a mere 2  $\mu$ m deep crater in SP ablation to the wafer's being drilled completely through in the MP regime. In addition, at constant laser fluence, the percentage of laser energy absorbed by the plume in the case of longer pulses is lower than in the case of shorter ones. Hence, the pulse duration of the main spike in the sequence promotes the heating and melting of the sample, facilitating the ablation of the sample surface by the rest of the spikes or exciting the material that has been previously ablated by the first pulse. What is clear is that both laser-sample and laser-plasma interactions contributed to the larger ablation and emission enhancement observed because of cooperative interplay between them.

## CONCLUSION

In this study, several experiments were carried out to gain a better understanding of the mechanisms involved in the enhancement effects observed in MP-LIBS. For this purpose, a train of pulses, separated by a few microseconds, were delivered to the target. Using this configuration, we improved both the LIBS signal and ablation rate by an enhancement factor of about 60 compared to conventional SP-LIBS. The pulse duration of the first pulse in the burst affected the ablation dynamics by promoting the heating and melting of the sample.



Nevertheless, the results demonstrate that the first laser pulse produced the ablation of the sample surface and facilitated the ablation of material by the successive spikes and the re-excitation of the species present in the plume; consequently, the emission was maintained for a longer time. The two mechanisms (laser-sample and laser-plasma interactions) are not competitive, and the larger ablation and emission enhancement we observed are due to the cooperative interplay between them.

#### ACKNOWLEDGMENTS

Research supported by Project CTQ2011-24433 of the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad. Financial support from Project P07-FQM-03308 of Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía is also gratefully acknowledged. SG also acknowledges the Campus de Excelencia Internacional Andalucía Tech.

- F.J. Fortes, J. Moros, P. Lucena, L.M. Cabalin, J.J. Laserna, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", *Anal. Chem.* 2013, 85(2): 640-609.
- D.W. Hahn, N. Omeretto, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community", *Appl. Spectrosc.* 2010, 64(12): 335-366.
- D.W. Hahn, N. Omeretto, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields", *Appl. Spectrosc.* 2012, 66(4): 347-419.
- S. Guiraco, F.J. Fortes, V. Lazic, J.J. Laserna, "Chemical Analysis of Archaeological Materials in Submarine Environments Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, On-Site trials in the Mediterranean Sea", *Spectrochim. Acta, Part B* 2012, 74:75: 137-143.
- R.M.E. Williams, J.P. Grotzinger, W.E. Dietrich, S. Gupta, D.Y. Sumner, R.C. Wiens, N. Mangold, M.C. Malin, K.S. Edgett, S. Maurice, O. Forni, O. Gasnault, A. Ollila, H.E. Newsom, G. Dromart, M.C. Palucis, R.A. Yingst, R.B. Anderson, K.E. Herkenhoff, S. Le Mouél, W. Goetz, M.B. Madsen, A. Koefoed, J.K. Jensen, J.C. Bridges, S.P. Schwenzer, K.W. Lewis, K.M. Stack, D. Rubin, L.C. Kah, J.F. Bell III, J.D. Farmer, R. Sullivan, T. Van Beek, D.L. Blaney, O. Pariser, R.G. Deen, MSL Science Team, "Martian Fluvial Conglomerates at Gale Crater", *Science* 2013, 340(6136): 1068-1072.
- F.J. Fortes, J. Cuñat, L.M. Cabalin, J.J. Laserna, "In Situ Analytical Assessment and Chemical Imaging of Historical Buildings Using A Man-Portable Laser System", *Appl. Spectrosc.* 2007, 61(5): 558-564.
- A. Ismaél, B. Bousquet, K.M. Le Prieres, G. Travaille, L. Canioni, S. Roy, "In Situ Semi-Quantitative Analysis of Polluted Soils by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)", *Appl. Spectrosc.* 2011, 65(5): 467-473.
- J. Moros, J.A. Lorenzo, P. Lucena, L.M. Tobaria, J.J. Laserna, "Simultaneous Raman Spectroscopy-Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Instant Standoff Analysis of Explosives Using a Mobile Integrated Sensor Platform", *Anal. Chem.* 2010, 82(4): 1369-1400.
- R.E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S.S. Mao, "Laser Ablation in Analytical Chemistry—A Review", *Talanta* 2002, 57(3): 425-451.
- J. Scaffidi, S.M. Angel, D.A. Cremers, "Emission Enhancement Mechanisms in Dual-Pulse LIBS", *Anal. Chem.* 2006, 78(1): 24-32.
- V.I. Babushok, F.C. DeLucia, J.L. Gottfried, C.A. Munson, A.W. Miziolek, "Double Pulse Laser Ablation and Plasma: Laser Induced Breakdown Spectroscopy Signal Enhancement", *Spectrochim. Acta B* 2006, 61(9): 999-1014.
- E.H. Piepmeyer, H.V. Malmstadt, "Q-Switched Laser Energy Absorption in the Plume of an Aluminum Alloy", *Anal. Chem.* 1969, 41(6): 700-707.
- R.H. Scott, A. Strasheim, "Time Resolved Direct-Reading Spectrochemical Analysis Using a Laser Source with Medium Pulse Repetition Rate", *Spectrochim. Acta, Part B* 1971, 26(11): 707-719.
- R. Sattmann, V. Sturm, R. Noll, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Steel Samples Using Multiple Q-Switch Nd:YAG Laser Pulses", *J. Phys. D Appl. Phys.* 1995, 28(10): 2161-2187.
- V. Sturm, L. Peter, R. Noll, "Steel Analysis with Laser-Induced Breakdown Spectrometry in the Vacuum Ultraviolet", *Appl. Spectrosc.* 2000, 54(9): 1275-1278.
- R.A. Multari, L.E. Foster, D.A. Cremers, M.J. Ferris, "Effect of Sampling Geometry on Elemental Emission in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", *Appl. Spectrosc.* 1996, 50(12): 1483-1499.
- V. Lazic, S. Jovicic, R. Fantoni, F. Colao, "Efficient Plasma and Bubble Generation Underwater by an Optimized Laser Excitation and Its Application for Liquid Analyses by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", *Spectrochim. Acta, Part B* 2007, 62(12): 1433-1442.
- A. Löbe, J. Vrenegor, R. Fleige, V. Sturm, R. Noll, "Laser-Induced Ablation of a Steel Sample in Different Ambient Gases by Use of Collinear Multiple Laser Pulses", *Anal. Bioanal. Chem.* 2006, 385(2): 326-332.
- C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J. Dubessy, "Applications of the Double Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in the Collinear Beam Geometry to the Elemental Analysis of Different Materials", *Spectrochim. Acta, Part B* 2006, 61(2): 210-219.
- C. Hartmann, A. Gillner, U. Aydin, R. Noll, T. Fehr, C. Gehlen, R. Poprawe, "Investigation on Laser Micro Ablation of Metals Using ns-Multipulses", *J. Phys. Conf. Ser.* 2007, 99(1): 440-444.
- G. Galbács, N. Jedlinski, K. Herrera, N. Omeretto, B.W. Smith, J.D. Winefordner, "A Study of Ablation, Spatial, and Temporal Characteristics of Laser-Induced Plasmas Generated by Multiple Collinear Pulses", *Appl. Spectrosc.* 2010, 64(2): 161-172.
- G. Galbács, V. Budavári, Z. Gerevitsky, "Multi-Pulse Laser-Induced Plasma Spectroscopy Using a Single Laser Source and a Compact Spectrometer", *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2005, 20(9): 974-980.
- N. Jedlinski, G. Galbács, "An Evaluation of the Analytical Performance of Collinear Multi-Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy", *Microchem. J.* 2011, 97(2): 255-263.
- H. Balzer, M. Hoehne, V. Sturm, R. Noll, "Online Coating Thickness Measurement and Depth Profiling of Zinc Coated Sheet Steel by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", *Spectrochim. Acta, Part B* 2005, 60(7-8): 1172-1178.
- L.M. Cabalin, A. González, V. Lazic, J.J. Laserna, "Deep Ablation and Depth Profiling by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Employing Multi-Pulse Laser Excitation: Application to Galvanized Steel", *Appl. Spectrosc.* 2011, 65(7): 797-805.
- M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona, "Three-Dimensional Analysis of Laser Induced Plasmas in Single and Double Pulse Configuration", *Spectrochim. Acta, Part B* 2004, 59(5): 723-735.
- G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, "Characterization of a Collinear Double Pulse Laser-Induced Plasma at Several Ambient Gas Pressures by Spectrally- and Time-Resolved Imaging", *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 2005, 80(4-5): 559-568.
- A.J. Effenberger, Jr., J.R. Scott, "Effect of Atmosphere on Collinear Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", *Anal. Bioanal. Chem.* 2011, 400(10): 3217-3227.
- P. Schaaf, *Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications and Developments*, Berlin: Springer, 2010.
- B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, "Femtosecond, Picosecond and Nanosecond Laser Ablation of Solids", *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 1996, 63(2): 109-115.
- W. Wiechmann, L. Eyres, J. Morehead, J. Gregg, D. Richard, W. Grossman, "Variable Pulse Duration Laser for Material Processing", *J. Laser Micro/Nanoeng.* 2007, 2(1): 64-68.





# Elemental analysis of materials in an underwater archeological shipwreck using a novel remote laser-induced breakdown spectroscopy system

Salvador Guirado, Francisco J. Fortes, J. Javier Laserna<sup>\*</sup>

Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Analítica, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 19 December 2014

Received in revised form

22 January 2015

Accepted 26 January 2015

Available online 2 February 2015

### Keywords:

Laser-induced breakdown spectroscopy

LIBS

Remote instrument

Archeology

Underwater analysis

Multi-pulse

## ABSTRACT

LIBS analysis of submerged materials in an underwater archeological site has been performed for the first time. A fiber-optics-based remote instrument was designed for the recognition and identification of archeological assets in the wreck of the *Bucentaure* (Bay of Cadiz, South of Spain). The LIBS prototype featured both single-pulse (SP-LIBS) and multi-pulse excitation (MP-LIBS). The use of multi-pulse excitation allowed an increased laser beam energy (up to 95 mJ) transmitted through the optical fiber. This excitation mode results in an improved performance of the equipment in terms of extended range of analysis (to a depth of 50 m) and a broader variety of samples to be analyzed (i.e., rocks, marble, ceramics and concrete). Compared to single-pulse, an intensity enhancement factor of  $15\times$  was observed at the same irradiance value,  $1.89\text{ GW/cm}^2$ . Thus, a longer pulse duration promotes the heating and melting of the sample, resulting in a greater mass ablated. As a consequence of the optimization of experimental conditions performed in laboratory, underwater characterization of ancient pottery was achieved.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Underwater archeology is of great relevance in order to study the technology, origin and progressive evolution of civilizations [1]. Chemical information extracted from raw materials used in ancient times and the technology employed in the production of archeological objects turns fundamental for a better understanding of historic events. Underwater sites are dynamic and susceptible to change due to marine environment in such a way that artefacts and structures may be uncovered beneath sediments, chemically altered or even destroyed under the severe conditions of the seabed. Discovery of pieces such as amphoras and cannons in their archeological context could indicate the age and nationality of the shipwreck. However, except if there is a risk of being destroyed by natural causes or human impact, in-situ preservation of underwater cultural heritage is the first recommendation of UNESCO [2].

Although a variety of routine lab methods such as dendrochronology or x-ray based techniques are normally applied in underwater archeology, not many analytical techniques are available for the in-situ exploration of underwater sites. The development of remote sensing instruments is thus inevitably demanded, in particular those

based on optical technologies [3]. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [4–6] is well appreciated in the field of archeology as it combines many of the required features including no sample preparation, micro-destructiveness, and capability of performing fast and in-situ analysis [7,8]. The instrumentation can be easily compactable into a portable system that allows analysis of artworks in museums, excavations and/or archaeological sites [9].

In our particular application, chemical in-situ characterization in an underwater site, the best alternative would be to design a remote LIBS system. In fact, in a range of 50 m deep we could cover most of the underwater archeological sites of practical interest. In a useful technical report, Neuhauser et al. [10] explained the design of a robust fiber optic probe for remote sensing by LIBS as well as the basic geometry of a high energy laser pulse in a fiber optic. The maximum distance reached for the instrument as well as the LIBS configuration and the optical system for laser focusing at the output end of the fiber depend on each particular application. The sensitivity of a remote LIBS system for the determination of pollutants in soils was previously investigated [11–13]. Other applications including the analysis of ferrous material in a nuclear reactor [14] and/or the determination of minor trace components in metallic alloys [15] have been also addressed.

Nowadays, analysis of submerged materials is an application area of growing interest. LIBS is worldwide recognized for its potential in the study and inspection of a broad variety of artworks and cultural heritage including metallic alloys, ceramics,

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +34 952131881.  
E-mail address: [laserna@uma.es](mailto:laserna@uma.es) (J.J. Laserna).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.01.033>  
0039-9140/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.



stone pieces, paintings and sculptures [16]. In 2012, the first in-situ undersea LIBS analysis of solid samples was published by the University of Malaga [17]. The system consisted of a main unit for laser-fiber coupling and signal detection, and of an underwater probe, interconnected by means of a 40 m long umbilical cord. The prototype was controlled from a vessel while the LIBS probe was operated by a professional diver. A set of both archeological and standard reference samples was selected for the on-site recognition and identification of immersed materials at a depth of 30 m. In this instrument a coaxial gas flow served to remove the water from the sample surface and create a solid-gas interface, thus avoiding the well-known inconveniences of underwater plasma formation and spectral emission [18]. However, LIBS analysis was restricted to metallic samples. The employment of a multi-pulse configuration was raised by the authors as a possibility to increase the laser beam energy transmitted while avoiding the damage of the fiber. MP-LIBS operates in a collinear configuration with the advantages of using a single laser source, thus avoiding problems related to the alignment and synchronization between several laser sources. Also, MP-LIBS reduces the dimensions, consumption and equipment costs, which are important in the design of a fieldable LIBS system. In recent years, emission enhancement mechanisms for MP-LIBS have been stated by several authors [19–21]. In addition, Guirado et al. [22] also highlighted the influence of pulse width in the aforementioned effects. In fact, the pulse duration of the main spike in the train of pulses allows introducing a higher laser radiation through the optical fiber and also promotes the heating and melting of the sample, facilitating to the rest of the spikes the ablation of the sample surface or exciting the material that has been previously ablated by the first pulse. With this configuration, the performance of the equipment could be improved in terms of i) energy transmitted through the optical fiber, ii) range of analysis and iii) variety of samples to be analyzed (i.e., marble, ceramic, concrete, etc.). To the best of the authors' knowledge, this is the first time that an analytical technique for elemental analysis is capable of performing an in-situ analysis in a real underwater archeological site. Ancient artifacts found in the *Bucentaure* (wrecked on 23 October 1805) have been characterized and identified. Previously, experimental factors affecting multi-pulse transmission through the optical fiber are also discussed.

## 2. Laboratory LIBS experiments

### 2.1. Instrumentation

Prior to the development of a remote LIBS instrument, laboratory experiments have been performed in order to evaluate multi-pulse LIBS excitation through an optical fiber cable. For the laboratory LIBS setup, a Q-switched Nd:YAG laser operating at its fundamental wavelength was guided and focused via a 25.4 mm diameter and 100 mm focal length lens, through a pierced mirror, into a 55 m long fiber-optic cable (all-silica, high-OH, UV-grade fiber, 550  $\mu\text{m}$  core diameter). At the end of the fiber, the laser beam is focused onto the sample surface by an appropriate optical configuration. The plasma light is collected and returned through the same optical fiber, reflected in the pierced mirror and then focused by a pair of lenses (each is 50.8 mm diameter and 100 mm focal length) into the spectrometer fiber-optic cable.

### 2.2. Multi-pulse excitation

Details for multi-pulse excitation have been recently reported [21,22] so only a brief description is given here. The number of spikes, their amplitude and the total pulse energy were found to

be variable for different delays in the opening of the Q-switch shutter of the Nd:YAG laser. The maximum duration of the pulse train was 70  $\mu\text{s}$  while the energy of each spike of the laser burst was stable to 20–30% RSD (relative standard deviation). In addition, the RSD for the pulse ratio (i.e., spike #2 to spike #1, #3 to #2, etc.) was around 1–2%. In contrast, QS-delay settings beyond 140  $\mu\text{s}$  represent the classic SP regime. The pulse width (full-width at half-maximum, FWHM) for the first spike is found to depend on the QS delay, whereas the pulse width in the remaining spikes was 40 ns. In SP regime, the pulse width was 8 ns.

### 2.3. Optical fiber transmission of multi-pulse sequence

A number of tasks have been performed in the laboratory to improve LIBS capabilities and its adaptation to the marine environment. Increased transmitted laser beam energy is almost mandatory for the real time analysis of an underwater object. In our previous setup [17], the damage threshold of the optical fiber (high-OH, UV-grade fiber, 550  $\mu\text{m}$  core diameter) was 30–35 mJ/pulse using a typical 7 ns pulse. The maximum input laser energy did not exceed 32 mJ/pulse which together with a transmission of 50% limited the energy at the target to ca. 15 mJ/pulse. Under these circumstances, LIBS analysis is restricted to metallic samples. To overcome this constraint, a new prototype of remote LIBS instrument, integrating a multi-pulse excitation scheme, was designed (see Section 3.1). For the studies reported here using MP-LIBS, a laser burst energy, inside the optical fiber, up to 95 mJ/pulse was used, resulting in an output energy of 70 mJ/pulse (74% transmission). In this case, although the characteristics of the optical fiber are the same to that published in [17], the pulse width was 21 ns in the multi-pulse configuration, facilitating the transmission through the optical fiber. Although the 55 m optical fiber cable produces attenuation of the plasma light below 350 nm and may affect to plasma light collection, the transmission in the VIS region was fairly good.

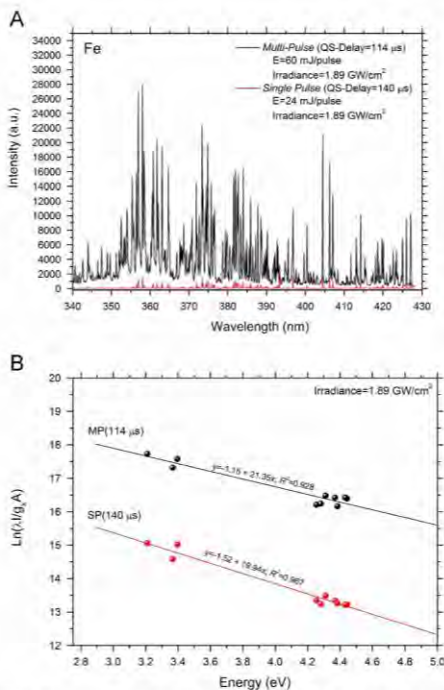
To emphasize the advantage of MP-LIBS over SP-LIBS, both configurations were compared at the same target irradiance, 1.89 GW/cm<sup>2</sup>. Operating conditions are summarized in Table 1. Typical LIBS spectra of an iron sample are shown in Fig. 1A. An enhancement factor of 15  $\times$  was calculated as the intensity ratio between MP-LIBS and SP-LIBS for the specific Fe line at 384.10 nm. In order to verify this assumption, the electron temperature ( $T_e$ ) and electron number density ( $N_e$ ) of the plasmas in multi-pulse and single-pulse have been calculated.  $T_e$  was calculated using the following equation:

$$\ln\left(\frac{\lambda_{nm} I_{nm}}{A_{nm} g_m}\right) = \ln(hcN) - \frac{E_m}{kT_e} \quad (1)$$

where  $\lambda_{nm}$  is the wavelength of the transition line,  $I_{nm}$  is the integrated line intensity of the transition involving a lower ( $n$ ) and upper ( $m$ ) state,  $A_{nm}$  is the transition probability,  $g_m$  is the statistical weight of the upper state,  $h$  is Planck's constant,  $c$  is the speed of light,  $N$  is the total number density,  $E_m$  is the energy level of the upper state and  $k$  is the Boltzmann constant. In the Boltzmann plot, the slope of the straight line is related to the

**Table 1**  
Laser pulse and plasma plume parameters. Comparison between multi-pulse and single pulse configurations.

Parameters	MP-LIBS	SP-LIBS
Laser beam energy (mJ/pulse)	60	24
Crater diameter ( $\mu\text{m}$ )	450	450
Pulse duration (ns)	21	8
Irradiance (GW/cm <sup>2</sup> )	1.89	1.89
Plasma temperature (K)	10,091	7635
Electron density ( $\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )	1.92	0.77



**Fig. 1.** (A) Comparative LIBS spectra between MP-LIBS (QS-delay: 114  $\mu$ s; Energy: 60 mJ/pulse) and SP-LIBS (QS-delay: 140  $\mu$ s; Energy: 24 mJ/pulse) configurations in an iron-based material. Both spectra were acquired at the same irradiance value, 1.89 GW/cm<sup>2</sup>. (B) Boltzmann plot obtained from the selected iron lines observed in MP-LIBS and SP-LIBS.

plasma temperature. Fig. 1B shows the Boltzmann plots obtained for MP-LIBS and SP-LIBS. From the graph, the slope of the curves yields a plasma temperature of 10,100 K and 7600 K for MP-LIBS and SP-LIBS, respectively. The error of these calculated values was estimated in 9% for multi-pulse excitation and 11% for single-pulse. In fact, the pulse duration of the main spike in the sequence promotes the heating and melting of the sample, thus facilitating the ablation of the sample surface by the rest of the spikes. The multi-pulse sequence also helps in exciting the material that has been previously ablated by the first pulse. Also, the rarefied medium created by the first laser pulse reduces the shielding effect for the additional pulse sequence, leading to a faster and larger expansion of the second laser-induced plasma (LIP) compared to that formed in single-pulse excitation [23,24]. On the other hand, electron number density ( $N_e$ ), following the procedure described by Toggoni et al. [25], was derived from the relation:

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = 2w \left( \frac{N_e}{10^{16}} \right) \quad (2)$$

Thus, this parameter is directly related to the Stark broadening, expressed as the FWHM in nanometers of the Fe (I) 384.10 nm.

$\Delta\lambda_{\text{Stark}}$  is calculated from the following expression:

$$\Delta\lambda_{\text{line}} = \Delta\lambda_{\text{Stark}} + \Delta\lambda_{\text{instrumental}} \quad (3)$$

where  $\Delta\lambda_{\text{instrumental}}$  is equal to 0.14 nm (inherent to the spectrometer used here) and  $\Delta\lambda_{\text{line}}$  was directly measured from the spectra. The value of  $w$ , the electron impact half-width, depends on plasma temperature and can be found tabulated in the literature [25]. By substituting the  $w$  value (for the plasma temperature calculated here using the Boltzmann plot) in Eq. (1),  $N_e$  values were estimated as  $1.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  in MP-LIBS and  $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  in SP-LIBS. The relative standard deviation of these values is equivalent to those previously calculated for the plasma temperature.

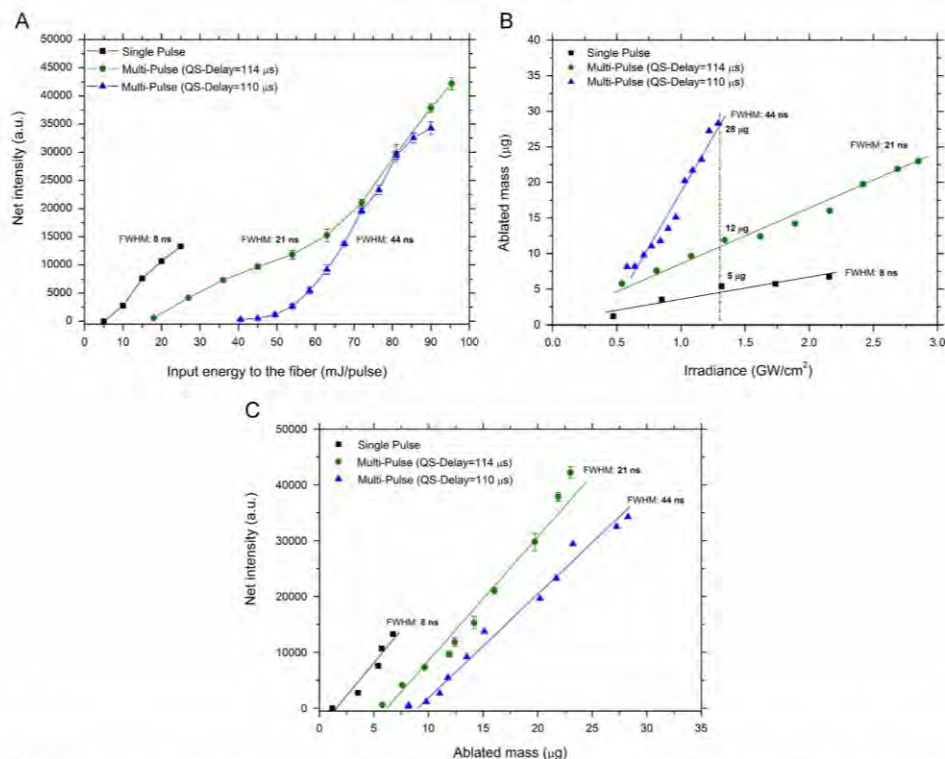
Once highlighted the advantages of using MP-LIBS, the best conditions for underwater analysis were studied. Fig. 2 correlates the input energy to the fiber, the ablated mass and signal intensity for single-pulse and multi-pulse excitations. The measured pulse width was 8 ns (SP-LIBS; QS-delay: 140  $\mu$ s), 21 ns (MP-LIBS; QS-delay: 114  $\mu$ s) and 44 ns (MP-LIBS; QS-delay: 110  $\mu$ s). Initially, in Fig. 2A, signal emission of Zn (I) at 468.14 nm was plotted as a function of the laser input energy (ranging from 5 to 95 mJ pulse<sup>-1</sup>). To prevent damage to the fiber, the maximum energy did not exceed 32 mJ pulse<sup>-1</sup> using the single pulse configuration. However, in multi-pulse excitation, the maximum laser radiation that can be delivered through the optical fiber is approximately 4-fold larger. This results in a greater signal emission, a factor of approximately  $\sim 2.5 \times$  when compared to a conventional single-pulse configuration. Nonetheless, as seen in the graph, signal intensity was slightly higher for QS-delay 114  $\mu$ s and 21 ns pulse duration. For a better comparison, energy values were converted into irradiance deposited on the sample surface. The ablated mass per pulse was also calculated. As shown in Fig. 2B, the ablated mass grows with the irradiance almost linearly for the three studied cases. At the maximum input energy to the fiber, the measured ablated mass is  $\sim 25$ – $30 \mu$ g in MP-LIBS (independently of pulse duration), whereas in the SP regime the ablated material is merely 7  $\mu$ g at the maximum irradiance tested, 2.16 GW/cm<sup>2</sup>. The figure also shows that the longer the pulse duration, the larger the ablated mass. Hence, at the same irradiance value, i.e., 1.3 GW/cm<sup>2</sup>, the ablated mass is significantly larger in the regime of multi-pulses. Fig. 2C represents the mass ablated and its associate spectral line intensities in both configurations. Thus, although the maximum acquired signal corresponds to the pulse width of 21 ns, the larger mass ablated was measured for the pulse width of 44 ns. A longer pulse duration promotes the heating and melting of the sample, facilitating the ablation of the sample surface by the rest of the spikes and resulting in a greater mass ablated.

### 3. Development of a remote LIBS instrument based on multi-pulse excitation

#### 3.1. Design and construction

In this article, we introduce a novel remote prototype, named AQUALAS 2.0, specially designed for chemical analysis of submerged materials. This system represents a technological evolution compared to that published elsewhere [17], allowing LIBS analysis using both SP and MP excitation. The new system is also more compact, robust and the optical module is more accessible (allowing better maintenance of the equipment). In addition, in MP-LIBS, as reported in a previous paper [22], the pulse duration of the main spike in the train of pulses allows introducing a higher laser radiation through the optical fiber. With this configuration, the maximum laser input energy was 95 mJ/pulse which together





**Fig. 2.** (A) Net intensity of Zn I 468.14 nm as a function of laser input energy, (B) mass ablated as function of output irradiance and (C) net intensity of Zn I 468.14 nm as a function of mass ablated. In all cases, SP (QS-delay: 140 μs; 8 ns), MP (QS-delay: 114 μs; 21 ns) and MP (QS-delay: 110 μs; 44 ns) have been compared.

with a transmission of 74% allowed to reach an output energy of 70 mJ/pulse. This fact improved the performance of the equipment in terms of energy transmitted through the optical fiber, range of analysis (to a depth of 50 m) and variety of samples to be analyzed (i.e. marble, ceramic, concrete etc.).

The AQUALAS 2.0 system consists of two well-defined parts: a hand-held probe and a main unit, interconnected by means of a 50-m long umbilical cable. A general overview of the entire system is presented in Fig. 3A while the main components are illustrated in Fig. 3B. The main unit comprises the optical module for laser-fiber coupling, the data acquisition module and the laser power supply. The main unit has an overall weight of 150 kg with dimensions of 81 × 86 × 126 cm<sup>3</sup>.

The optical module consists of a methacrylate structure specially adapted in order to prevent the deposition of aerosol particles from the marine environment on the optical components. The optical module (as described in Section 2.1) also contains the laser head (Q-switched Nd:YAG laser operating at 1064 nm) and all the optical components for launching the laser radiation into the fiber-optic cable (mounted in a xyz stage) and collecting the plasma light for transmission to a spectrograph. The laser beam is transmitted through 55 m long fiber optic cable sheltered inside an umbilical cord which connects the hand-held probe with the

optical module. At the end of the fiber, the hand-held probe focuses the laser beam onto the sample surface by an appropriate optical configuration. The measured spot size was 450 μm. In addition, the umbilical cord is rolled up on a support for its easy deployment and transportation. Also, the umbilical cord supply gas to the submersible probe for removing the water from the sample surface and creates a gas-sample interface ideal for underwater LIBS analysis.

The hand-held probe as well as the nozzle and all the pieces for holding the focusing and collecting optics were manufactured in aluminum. The same optical fiber is used for light collection purposes. The plasma light is collected and returned to the optical module, where it is guided to the data-acquisition module using a collecting system used to focus plasma light into the spectrometer fiber-optic cable (2 m long, 600 μm in diameter, N.A.: 0.22). The data-acquisition module, consisting of the spectrometer, the video converter and the PC components, was installed in the main unit. A pulse/delay generator (which externally controls the system) and a sun-readable monitor (22 in.) were also configured within this module. The spectrometer is a crossed Czerny–Turner design with a holographic diffraction grating of 1200 grooves mm<sup>-1</sup>. This configuration provides a spectral resolution of 0.1–0.2 nm/pixel in the spectral range of 300–550 nm. A commercial software package

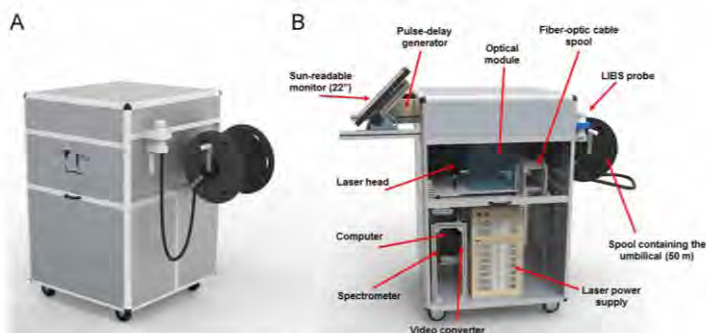


Fig. 3. (A) General overview of AQUALAS 2.0 and (B) different parts of the instrument.

was employed for controlling the spectrometer and for data processing. The acquisition delay was  $1\ \mu\text{s}$  which corresponds to the best signal-to-noise ratio (SNR) for the LIFS signal. The video converter installed in the PC allows showing real-time LIFS spectra simultaneously in both, a 22 in. sunlight readable monitor installed in the main unit and in a 5.4 in. submersible monitor specially designed for the diver and connected to the main unit by a 50-m long cable.

An auxiliary module makes the instrument totally autonomous for field operation. This module was constructed in a robust structure containing an air compressor (air pressure up to 8 bar) and an external power generator allowing 7 h of continuous operation of the LIFS instrument without refueling.

### 3.2. Underwater chemical characterization of ancient pottery

The effect of seawater on submersed materials typically leads to the deposition of sedimentary material on the sample surface. In the case of metals this effect is even more severe, producing also its oxidation. In underwater archaeology, objects must be inspected in situ, especially when highly oxidized surfaces are encountered. Ceramic materials (i.e., amphoras) are usually discovered in underwater archaeological sites covered by different types of deposits such as calcareous and/or ferrous components. Laboratory experiments were performed on ancient pottery presenting both calcareous and ferrous deposits. To simulate real conditions, samples were immersed in a water tank for LIFS analysis. Fig. 4 shows the spectra obtained in each case. Calcareous deposits were visible to the naked eye as a few millimeters thick heterogeneous white layer. The spectral fingerprint corresponds to its major constituents: Ca, Mg and Sr. Traces of Fe were also detected. It is worth mentioning that Mg and Sr are commonly substitutes for Ca in calcium carbonates structures. The strongest Fe and Sr emission lines were identified around 405 nm indicating that this spectral region could be used for the detection of lower concentrations. On the other hand, ferrous deposit (Fig. 4B) is mainly composed of Fe, although other minor elements such as calcium and magnesium, attributed to sedimentary material inserted on the corroded surface are also observed. In addition, due to the inhomogeneity and porosity of these deposits, shot-to-shot fluctuations of the signal have been observed.

In case of ceramics, the porosity implies that water is also intercalated in its structure. In our prototype, the umbilical cord supply gas to the submersible probe for removing the water and creates a gas-sample interface that improves the ablation efficiency. The influence of air pressure on the LIFS signal of ceramic is

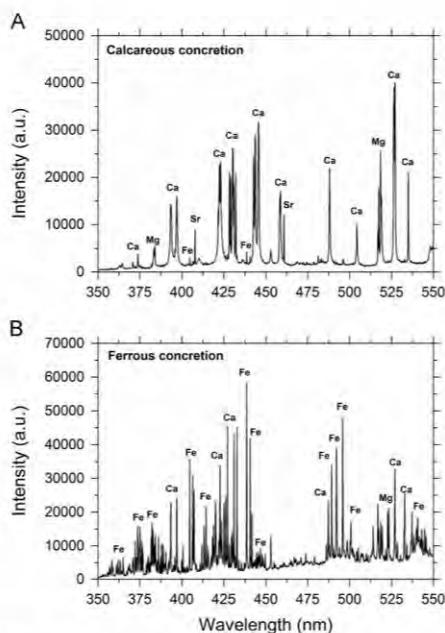


Fig. 4. LIFS spectra of (A) calcareous deposit and (B) ferrous deposit on an ancient pottery. The main emission lines are labeled in the spectra.

presented in Fig. 5.  $\Delta P$  is the pressure difference between the inner part of the probe and the water, which in this experiment is always 1 bar. To protect the optics during underwater analysis  $\Delta P$  must exceed 1 bar. As shown, whereas at 1 bar the signal of Ca disappears after 25 laser pulses, at  $\Delta P$  2 and 3 the intensity of the emission line disappear after nearly 60 laser shots. However, for  $\Delta P=4$  the signal was maintained for a longer time. Thus, at higher  $\Delta P$  values, water molecules are evacuated more efficiently and



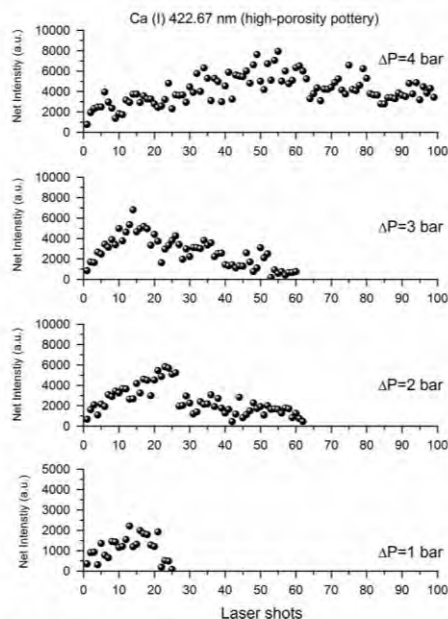


Fig. 5. Influence of air pressure on the signal intensity of Ca (I) at 422.67 nm in ceramic.  $\Delta P$  is the pressure difference between the inside and outside of the probe.

consequently an increase in LIBS signal was observed. With the objective to improve the chemical characterization of ceramics during the in-situ analysis in an underwater archeological site, the pressure difference must be set to the maximum value.

#### 4. Identification of materials in an underwater archeological site. The wreck of the “Bucentaure”

A measurement campaign was performed in a real underwater archeological site in the Bay of Cadiz, Atlantic Ocean. This location was strategically selected to evaluate the feasibility of the prototype because is rich in archeological wrecks due to storms, accidents and naval battles. The wreck of the *Bucentaure*, which was the flagship of the French–Spanish alliance during the *Battle of Trafalgar*, sank in the Bay of Cadiz in 1805. The remains of the wreck were discovered in 1949 at 17 m depth and include remarkably well-preserved objects such as cannons and several pieces of copper, iron and lead.

First, the qualified and authorized personnel from the Center of Subaquatic Archeology (CAS), following the established protocols for minimizing the risk of damaging the archeological pieces, removed the concretion layer from the sample surface. The instrument was deployed on the vessel's board while a professional diver, equipped with audio recording utilities, was able to operate the hand-held probe in the archeological context of a submersed iron cannon (Fig. 6). An auxiliary diver equipped with a submersible camera recorded all the events during the measurements. Also, this diver was responsible for transporting the submersible monitor. The input pressure in the LIBS probe was set at 5 bars, the maximum pressure supported by the system.



Fig. 6. Photographic detail of the diver operating the LIBS probe in the wreck of Bucentaure.

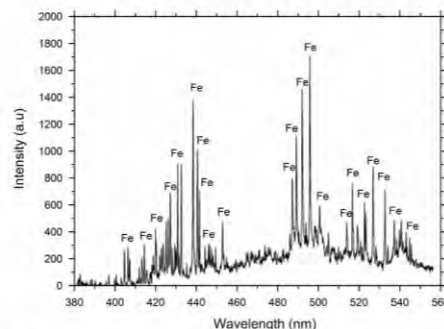


Fig. 7. Representative LIBS spectra of a cannon from the wreck of Bucentaure (Atlantic Ocean). The main emission lines are labeled in the spectra.

To evaluate the capability of our prototype for underwater LIBS analysis, a number of objects were inspected in the underwater site. To ensure the reproducibility of the results, data were obtained by averaging 100 laser shots on five adjacent positions for each sample to obtain a typical spectrum of the material. A representative LIBS spectrum of a cannon is presented in Fig. 7. As shown, the cannon is formed mainly of iron while other elements such as Ca and Mg (typically associated to calcareous and ferrous deposits) were not detected once the concretion layer was removed. The corrosion on the sample surface was locally removed so LIBS data corresponds to the original material. The relative standard deviation (RSD) was in the range of 30–40% in the cannon data. During the in-situ analysis, the ferrous deposit on sample surface was also sampled. However, on the oxidized iron, the signal intensity was much lower than in the clean surface of the cannon. Pulse-to-pulse variability of the signal emission was larger on the corroded surface due to the porosity and heterogeneity of the material. Other objects such as a rosary and a small metallic piece (both identifiable as iron alloys), a copper piece and a lead fragment were also inspected in the site (see [Supplementary material](#)).

#### 5. Conclusions

Recognition and identification of archeological materials in a real underwater site have been demonstrated for the first time.

Results obtained during the measurement campaign performed in the wreck of the *Bucentaure* confirmed the maturity of the LIBS technique to perform in a marine environment. The remote instrument described here represents a technological evolution compared to that published in [17], allowing LIBS analysis in both SP-LIBS and MP-LIBS configuration. The use of multi-pulse excitation increased the laser radiation transmitted through the 55-m long optical fiber (74% transmission). As a consequence, the performance of the instrument has been considerably improved. Compared to single-pulse, an intensity enhancement factor of 15 was observed at the same irradiance value, 1.89 GW/cm<sup>2</sup>. In addition to metals and alloys, a broader range of materials can be analyzed including marble, ceramics and concrete.

Future research includes further improvements in laser-to-fiber coupling and evaluation of quantitative analysis capabilities for underwater materials. This fact is interesting from an archeological point of view since chemical composition is correlated with the chronology and origin of the ancient assets.

### Acknowledgments

Research funded by Project P11-FQM-7193 (AQUALAS), a joint effort of Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (IAPH), Centro de Arqueología Subacuática (CAS) and the University of Malaga (UMA). S. Guirado would also like to acknowledge the concession of his fellowship to the Campus de Excelencia Internacional Andalucía Tech.

### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.01.033>.

### References

- [1] A. Bowen (Ed.), *Underwater Archaeology: The NAS Guide to Principles and Practice*, second ed., Blackwell Publishing, Portsmouth, 2009.
- [2] UNESCO, *Convention on the Protection of the Underwater Cultural Heritage*, Paris, 2001.
- [3] S. Georgiou, D. Anglos, C. Fotakis, *Contemp. Phys.* 49 (2008) 1–27.
- [4] F.J. Fortes, J. Moros, P. Lucena, L.M. Cabalin, J.J. Laserna, *Anal. Chem.* 85 (2013) 640–669.
- [5] D.W. Hahn, N. Omenetto, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 335–366.
- [6] D.W. Hahn, N. Omenetto, *Appl. Spectrosc.* 66 (2012) 347–419.
- [7] Giakoumaki, K. Melessanaki, D. Anglos, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 749–760.
- [8] R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, G.S. Senesi, A. De Giacomo, *Sensors* 10 (2010) 7434–7468.
- [9] F.J. Fortes, J.J. Laserna, *Spectrochim. Acta B* 65 (2010) 975–990.
- [10] R.E. Neuhauser, U. Panne, R. Niessner, *Appl. Spectrosc.* 54 (2000) 923–927.
- [11] D.A. Cremers, J.E. Barefield II, A.C. Koskelo, *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 857–860.
- [12] G.A. Theriault, S. Bodensteiner, S.H. Lieberman, *Field Anal. Chem. Technol.* 2 (1998) 117–125.
- [13] B. Bousquet, G. Travaillé, A. Ismaël, L. Canioni, K. Michel-Le Pierrès, E. Brasseur, S. Roy, I. le Hecho, M. Larregieu, S. Tellier, M. Potin-Gautier, T. Boriachon, P. Wazen, A. Diard, S. Belbèze, *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008) 1083–1090.
- [14] A.I. Whitehouse, J. Young, I.M. Botheroyd, S. Lawson, C.P. Evans, J. Wright, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 821–830.
- [15] A.K. Rai, H. Zhang, F.Y. Yueh, J.P. Singh, A. Weisburg, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 2371–2383.
- [16] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzichino, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1014–1024.
- [17] S. Guirado, F.J. Fortes, V. Lazic, J.J. Laserna, *Spectrochim. Acta Part B* 74–75 (2012) 137–143.
- [18] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, M. Capitelli, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 721–738.
- [19] R. Sattmann, V. Sturm, R. Noll, *J. Phys. D* 28 (1995) 2181–2187.
- [20] G. Galbács, V. Budavári, Z. Geretovszky, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 974–980.
- [21] L.M. Cabalin, A. González, V. Lazic, J. Laserna, *Appl. Spectrosc.* 65 (2011) 797–805.
- [22] S. Guirado, F.J. Fortes, L.M. Cabalin, J.J. Laserna, *Appl. Spectrosc.* 68 (2014) 1090–1066.
- [23] G. Galbács, N. Jedlinski, K. Herrera, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 161–172.
- [24] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, D. Bruno, R. Gaudiuso, O. De Pascale, *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008) 805–816.
- [25] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, N. Omenetto, I. Gomushkin, B.W. Smith, J.D. Winefordner, From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: a complex route to quantitative analysis, in: A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schecter (Eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.



# JAAS

Journal of Analytical Atomic Spectrometry  
[www.rsc.org/jaas](http://www.rsc.org/jaas)



ISSN 0267-9477



## PAPER

J. J. Laserna *et al.*

A study of underwater stand-off laser-induced breakdown spectroscopy for chemical analysis of objects in the deep ocean



JAAS

PAPER



CrossMark

Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, 30, 1050

Received 23rd December 2014  
Accepted 23rd February 2015

DOI: 10.1039/c4ja00489b

www.rsc.org/jaas

## A study of underwater stand-off laser-induced breakdown spectroscopy for chemical analysis of objects in the deep ocean

F. J. Fortes, S. Guirado, A. Metzinger† and J. J. Laserna\*

In this work, we demonstrate for the first time the feasibility of stand-off laser induced breakdown spectroscopy (ST-LIBS) for the analysis of distant submerged objects. The applicability of underwater stand-off LIBS is highly challenging since it involves the delivery of a focused laser pulse toward the distant target through the aqueous media and then the transmission of the light emitted by the laser-induced plasma back to the detection system. Experiments were designed to gain fundamental knowledge regarding LIBS analysis in an underwater open-path configuration. Samples were analyzed at distances up to 80 cm from the sensor at a solid–water interface. Effective plasma formation was achieved using dual pulse excitation with Nd:YAG laser pulses at 532 nm. Intense and well resolved emission signals were observed with interpulse delay times close to 500  $\mu$ s, whereas the lifetime of the laser-induced plasma was only a few  $\mu$ s. The effect of water temperature and the influence of the underwater optical path on the LIBS signal have also been evaluated.

### 1. Introduction

Deep sea exploration involves the investigation of physical, chemical, and biological conditions on the seafloor.<sup>1</sup> From the scientific and commercial points of view, the impact of this application is remarkably significant. It is worth mentioning that the deep ocean is still an unexplored territory on the planet. The mining industry is successfully operating in deep sea, where sites are usually located around large areas of poly-metallic nodules or hydrothermal vents.<sup>2</sup> Vents exit through a hydrothermal chimney<sup>3</sup> under extreme conditions of pressure (150–370 bar) and temperature (200–400 °C). As the hot fluids mix with seawater, further rapid chemical changes occur and some compounds precipitate out to create deposits containing valuable metals such as gold, silver, copper, cobalt, manganese and zinc. Geological and mineralogical exploitation in the seafloor is a field of application that will take special relevance in the next decades.

From this perspective, the development of new chemical sensors for oceanography takes a significant relevance.<sup>4</sup> Currently, only sensing methods based on laser technology are aimed for the *in situ* chemical analysis of submerged materials. In 2012, a review on the fast progress made in the applications of Raman spectroscopy in the field of deep-ocean science was

presented.<sup>5</sup> Laser-induced fluorescence (LIF) has also been recently employed for *in situ* underwater measurements.<sup>6</sup> Nevertheless, although Raman and LIF could be applied in this field, no information on the elemental content of the inspected sample is provided. Nowadays, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)<sup>7–9</sup> has emerged as a new solution for oceanography since it combines many of the required features for this application (multielemental information, no sample preparation, unlimited range of material capability and real time analysis). LIBS analysis of liquids has been extensively investigated since 1984.<sup>10</sup> The dynamics and evolution of laser driven shock waves in water was also discussed in earlier reports.<sup>11,12</sup> In fact, the laser–water interaction when a laser pulse is focused into a liquid produces rapid heating of the liquid followed by its explosive expansion and formation of a gas bubble.<sup>13–15</sup> As a consequence, the lifetime of the plasma generated is very short leading to a poor signal when using single pulse excitation. De Giacomo *et al.*<sup>16</sup> discussed the limitations of this approach for the analysis of liquids and the peculiarities of double-pulse (DP-) LIBS as an invaluable analytical tool for the elemental analysis of bulk water and submerged solid samples from both the experimental and theoretical points of view. Most recently, Lazic *et al.*<sup>17</sup> examined different processes involved during the laser–water interaction, including the primary plasma and vapor bubble formation, then the shock wave propagation, secondary plasma evolution and some factors that influence the collection of the optical emission. In a second part of this work,<sup>18</sup> authors explained the dependence of DP-LIBS signal intensity inside liquids on the interpulse delay and how the formation and detection of the secondary plasma are strongly

Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Analítica, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, Spain. E-mail: laserna@uma.es; Tel: +34 952131891

† On leave from the Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged, Hungary.

affected by the optical properties of the vapor bubble induced by the first laser pulse.

In the last decade, the suitability of LIBS for laboratory characterization of liquids at oceanic pressure was explored.<sup>19–21</sup> Authors simulated the chemistry of hydrothermal vent fluids and evaluated the optimal experimental conditions for LIBS detection. Studies were performed up to 270 bar. Nonetheless, the effect of water pressure was only noticeable in a regime of high energy, resulting in a decrease in signal intensity. Later, in an attempt to improve LIBS detection, the same authors employed a double-pulse approach.<sup>22,23</sup> A variety of DP-LIBS configurations and several options for plasma collection geometry were evaluated. However, under this circumstance, a weaker emission is achieved due to a confinement effect affecting both the cavitation bubble and the plasma generated inside. In fact, beyond 100 bar, DP-LIBS loses efficiency and its use is not practical for this particular application. Thus, with an appropriate setup, good-quality single-pulse LIBS spectra can be observed in bulk liquids at high hydrostatic pressures. Most recently, it has been reported that the use of a long-duration nanosecond laser source significantly improves the quality of SP-LIBS spectra,<sup>24–26</sup> even for immersed solid targets.<sup>27</sup> Based on these studies, the University of Tokyo incorporated a long-pulse laser in a cylindrical probe mounted in the articulate arm of a remotely operated vehicle (ROV).<sup>28</sup> This prototype was tested for close-contact multielemental analysis of both seawater and mineral deposits at depths of over 1000 meters.

Nowadays, one of the areas of growing interest in cultural heritage is the chemical characterization of submerged objects. In 2012, the University of Malaga published the first *in situ* submarine LIBS analysis of solid samples.<sup>29</sup> The instrument consisted of a main unit for laser-fiber coupling and signal detection, and of an underwater probe, interconnected by means of a 40 m long umbilical cord. The system was controlled from a vessel while the LIBS probe was operated by a professional diver. LIBS analysis of a set of archaeological materials (bronze, ceramic, metals, precious alloys, and bones) was performed at a depth of 30 meters. Most recently, an improved version for the remote LIBS instrument based on the transmission of a train of pulses through the optical fiber cable was presented. The capabilities of the system have been demonstrated for inspection of a shipwreck situated at a depth of 17 m in the Atlantic coast of Andalusia.<sup>30</sup>

In view of the background found in the bibliography, it would be feasible to design, in a space of reduced dimensions, a stand-off LIBS (ST-LIBS) system to analyze the samples of interest at different distances, as shown in Fig. 1. Basic considerations in the design of a ST-LIBS instrument<sup>31</sup> have been reported whereas some of the most demanding applications for ST-LIBS, namely security and forensics, cultural heritage, industrial processes, environmental monitoring and planetary exploration have been reviewed.<sup>32</sup> Potential factors affecting the emission spectra variability in stand-off LIBS have also been discussed.<sup>33</sup> Underwater ST-LIBS involves the delivery of a focused laser pulse toward the distant target through the aqueous media and then, the transmission of the light emitted by the laser-induced plasma back to the detection system. The



Fig. 1 Exemplary scheme presented to contextualize the idea of underwater ST-LIBS. Image used with permission of Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico (IAPHI). Centro de Arqueología Subacuática (CAS).

main motivation of this work is to gain fundamental knowledge regarding LIBS analysis in an open-path configuration for the analysis of distant objects under water. To the best of our knowledge, no other studies have been described elsewhere concerning this topic. Thus, several experiments including the transmission of laser radiation through water, the effect of water temperature or the influence of the range of analysis on the LIBS signal have been performed in the laboratory inside a water tank.

## 2. Experimental setup

### 2.1. Instrumentation

A schematic diagram of the experimental setup can be seen in Fig. 2. Briefly, the laser source was a 532 nm Q-switched Nd:YAG (10 Hz, 400 mJ pulse<sup>-1</sup>, 5.5 ns pulse width) dual pulse laser system. Both delivered laser beams are spatially overlapped and were directed *via* a reflecting mirror and a dichroic mirror (with high reflectivity for 532 nm at 45° and transparent to the emission of the plasma), the latter being placed just before the focusing lens. In order to simulate the conditions of analysis in a real marine environment, the sample was placed inside a tank of 100 l capacity and 35 cm × 80 cm × 41 cm dimensions. The sample was positioned perpendicular to the laser beam on three crossed motorized stages which allows precise movement in xyz directions. The laser beam was focused onto the sample surface by a fused silica lens, 100 mm focal length. The output energy was set at 160 mJ pulse<sup>-1</sup> for the first laser and 200 mJ pulse<sup>-1</sup> for the second laser at a repetition rate of 2 Hz. To avoid accumulation of ablated particles in front of the sample, water was recirculated by a pump which also serves to homogenize the water temperature.

Plasma emission was observed along the optical axis through the dichroic mirror and was focused by a plano-convex quartz lens into the spectrometer with an optical fiber (2 m length, 600 μm diameter, NA = 0.22). The spectrometer consists of a crossed Czerny–Turner scheme with a holographic diffraction grating of 1200 lines mm<sup>-1</sup>. This configuration provides a



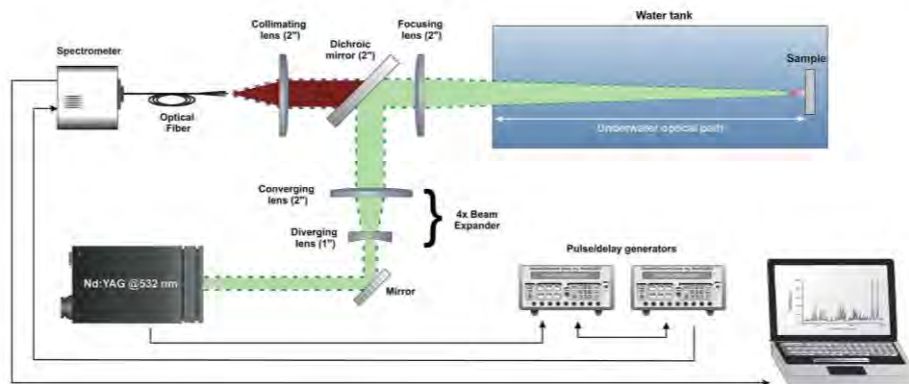


Fig. 2 Experimental setup for the underwater ST-LIBS system.

spectral resolution of 0.1–0.2 nm per pixel in the spectral range of 300–550 nm. The emission signal was corrected by subtracting the detector dark current which was separately measured under the same experimental conditions. Operation of the lasers was externally controlled by a delay and pulse generator which allows the synchronization of both laser pulses and the control of data acquisition and interpulse delay.

### 3. Results and discussion

For an underwater application, a LIBS sensor capable of performing real time analysis at a distance from the sample of interest would be a significant advancement over current oceanographic technology. Although the only requirement is a line-of-sight between the instrument and the sample, the applicability of underwater *stand-off* LIBS is highly challenging. ST-LIBS involves the delivery of a focused laser pulse toward the distant target through the aqueous media and then the transmission of the light emitted by the laser-induced plasma back to the detection system.

#### 3.1. Optimization of temporal conditions

The use of DP-LIBS in collinear configuration appears to be the best way to perform underwater stand-off LIBS analysis.<sup>16,34</sup> The most important mechanical effect resulting from the interaction of a single laser pulse with a submerged target is the formation of a cavitation bubble which expands until reaching its maximum radius. From here, the bubble shrinks and starts to collapse.<sup>16</sup> When a second delayed laser pulse arrives, the plasma expands inside the cavitation bubble. Optimization of temporal conditions turns critical since the time delay yielding the maximum expansion is more suitable for enhancing the emission spectrum sensitivity. In our experiment, the signal intensity was studied as a function of the interpulse delay time ( $\Delta t$ ). An aluminum plate was used for the analysis. The results are shown in Fig. 3A. The acquisition delay was previously

optimized in 700 ns. The selected spectral line for the current analysis was Al(I) 394.41 nm and the underwater optical path was 10 cm. As observed, a more intense and well resolved signal was acquired at a  $\Delta t$  of 520  $\mu$ s, that is, at the maximum bubble expansion created by the first pulse of the two-pulse train. Spectra acquired during cavitation bubble expansion ( $\Delta t < 520 \mu$ s) reveal that the line width was substantially larger than that observed at 520  $\mu$ s. Fig. 3B shows line broadening of the Al(I) line at 394.41 nm as a function of inter-pulse delay time. This fact may be a consequence of a confinement effect of plasma, which is less pronounced at the maximum expansion of the cavitation bubble (520  $\mu$ s). At  $\Delta t > 520 \mu$ s, in the collapse of the cavitation bubble, the behavior of line width is similar to that observed during the expansion phase.

The dynamics, lifetime and maximum radius of the cavitation bubble remarkably depend on the laser pulse characteristics (wavelength, pulse duration and fluence over the sample surface). Fig. 4 shows that the optimum interpulse delay drops significantly as a function of the path length. The optimum interpulse delay falls from 520  $\mu$ s at 10 cm to approximately 400  $\mu$ s when the distance to the target increases up to 80 cm. It is worth mentioning that due to water absorption, only a fraction of the incident energy reaches the sample surface, decreasing the laser fluence with the optical path (more widely explained in Section 3.3). Since plasma formation depends on the evolution of the cavitation bubble produced by the first laser pulse, a decrease in laser fluence affects the lifetime and maximum bubble radius and consequently the optimum  $\Delta t$  at which the second laser pulse interacts with the maximum expansion of the cavitation bubble. In addition, plasma formation inside liquids also presents a lower efficiency compared to a gas environment due to laser pulse energy losses on liquid vaporization. Also, due to ablation, a large number of particles are suspended in front of the target thus causing laser scattering and a consequent decrease in the laser fluence in the waist volume.



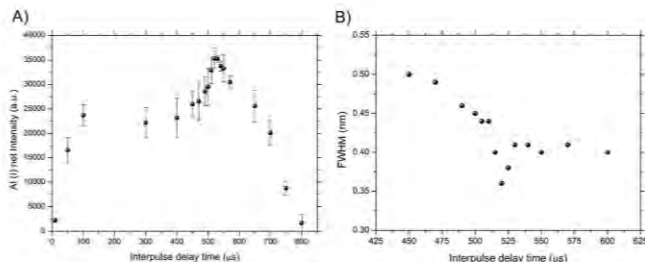


Fig. 3 (A) Net signal intensity of Al(II) at 394.41 nm and (B) line full width at half maximum (FWHM), as a function of the interpulse delay time ( $\Delta t$ )

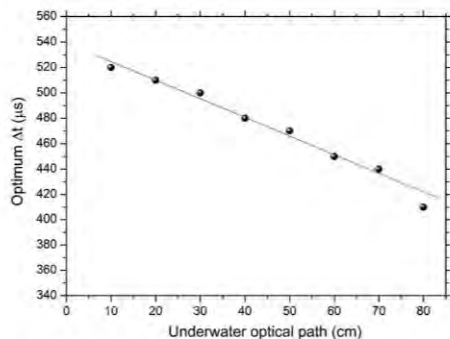


Fig. 4 Influence of underwater optical path on the optimum interpulse delay time.

### 3.2. Effect of water temperature on the LIBS signal

Fig. 5A shows the influence of water temperature on the LIBS signal. For this study, the applied pressure did not exceed 1 bar in a water temperature range of 2 °C to 21 °C. Water was sequentially cooled in steps of 1 °C by adding ice to the tank. The water temperature was appropriately homogenized throughout the water volume in order to ensure that the temperature in the vicinity of the sample was the same as the rest of the tank. The aluminum target was positioned in an xyz translational stage inside the water tank. The selected spectral line for this study was Al(II) 394.41 nm and the underwater optical path was 30 cm. Each point in the graph represents the average intensity of 5 replicate measurements. For comparative purposes, the *thermocline* (a layer within a water body where the temperature rapidly changes with depth) is also plotted in the graph.<sup>35</sup> Particularly, this *thermocline* is representative of the intertropical zone of the Pacific Ocean, where greater depths are reached. As shown, the signal intensity falls markedly in the range of 21 °C to 14 °C. From here, the slope is quite smooth and the signal gradually decreases up to 2 °C. According to the *thermocline*, data acquired at 2 °C could be equivalent to those that would be measured at a depth of approximately 3500–4000 m.

The decreased signal could be due to either a decrease in mass removal and/or to a change of water properties. Plasma formation inside liquids lack in efficiency because a great percentage of laser energy is expended for liquid vaporization. Thus, only a portion of the incident laser radiation is involved in material removal. At low water temperature, this effect is even more pronounced due to the large thermal diffusivity of aluminum,  $8.418 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .<sup>36,37</sup> Then, the decrease in signal emission

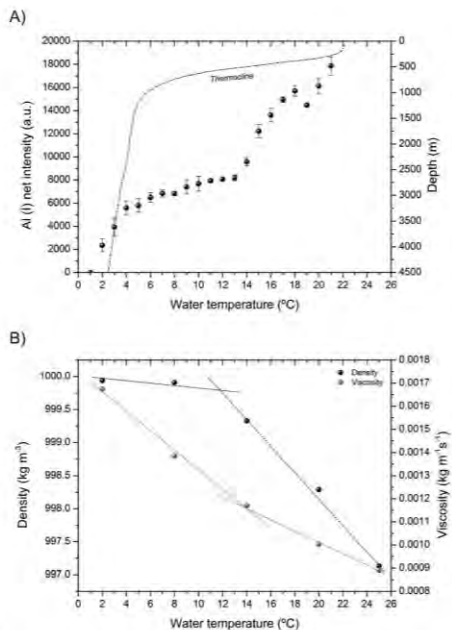


Fig. 5 (A) Effect of water temperature on the LIBS signal. For comparative purposes, the *thermocline* is also plotted in the graph. (B) Variation of water density and water viscosity as a function of temperature.

may be explained to a certain extent by the reduction of material removal. On the other hand, assuming that plasma features of DP-LIBS are strongly dependent on the first pulse induced bubble evolution, it is plausible that variations in the properties of water will affect the cavitation dynamics and bubble expansion and consequently the signal emission.<sup>38</sup> In water, the refractive index  $n$  increases with salinity and pressure, and with a decrease in temperature. In principle, one might think that a change in the refraction index may affect the focal beam conditions, however, at atmospheric pressure,  $n$  is calculated to be 1.334 at 0 °C and 1.333 at 20 °C. This change is negligible and reasonably discards this possibility. Other properties of water such as density and viscosity also change with temperature.<sup>39,40</sup> Data are plotted in Fig. 5B. In fact, both parameters are inversely proportional to the temperature. As shown, from 14 °C to 2 °C, the water density is close to its maximum, 999.94 kg m<sup>-3</sup>. On the other hand, the viscosity increases by 27% (from  $0.955 \times 10^{-3}$  kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> to  $1.170 \times 10^{-3}$  kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) between 22 °C and 14 °C, whereas in the range of 14 °C to 2 °C the increase is around 43%. These data are compatible with the change in slope observed in Fig. 5A. The increase in density and viscosity affects the dynamics of the cavitation bubble, slowing down its expansion and increasing the time needed to reach its maximum radius. At a fixed interpulse delay, the second pulse does not interact with the solid at the maximum bubble expansion, so the signal enhancement due to DP-LIBS is less effective, thus explaining the decrease in signal emission with the decrease of water temperature.

### 3.3. Influence of path length on the LIBS signal

With the objective to evaluate the feasibility of ST-LIBS for seafloor exploration, the analytical response was evaluated as a function of the optical path inside water. It should be noted that the focal distance of the lenses in water becomes longer than that in air, due to the higher refractive index of water. Consequently, a careful adjustment of the laser focal conditions was required at each path length tested. Fig. 6 shows that the signal follows a strong decay with the path length. This variation is attributed to the overall contribution of distortions that both the outgoing laser beam and the returning plasma light suffer from throughout the entire optical path. In ST-LIBS, this effect is mainly due to the combination of factors related to the plasma formation in solids and to light gathering effects.<sup>31,33</sup> Concerning plasma formation, the intensity of the laser-induced plasma is directly proportional to the irradiance,  $I$ , concentrated on a spot area at the distant object:

$$I = \frac{F}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad (1)$$

which depends on the laser fluence  $F$  and the minimum achievable spot diameter ( $d$ ) at which a Gaussian laser beam can be focused, given by eqn (2);

$$d = \frac{4\lambda M^2 r}{\pi D} \quad (2)$$

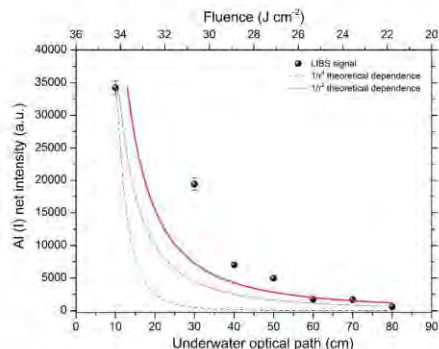


Fig. 6 Influence of path length on the LIBS signal. The emission line of Al(II) at 394.41 nm was averaged over a total of 125 laser shots in 5 replicates (25 pulses each). For comparative purposes, the  $1/r^2$  and  $1/r^4$  theoretical functions have also been plotted in the graph.

where  $\lambda$  is the laser wavelength;  $M^2$  is the beam quality parameter;  $r$  is the distance to the target and  $D$  is the beam diameter at the focusing optics. By substituting (2) in (1), eqn (1) can be rewritten as:

$$I = \frac{F\pi D^2}{4\lambda^2 M^4 r^2} \quad (3)$$

This expression reveals a  $1/r^2$  dependence of the irradiance with the increasing optical path, and consequently the gathered LIBS signal should decay with the inverse square range. To elucidate whether or not the spot size affects the dependence of the irradiance on the increasing operational range, photographic details of the craters taken at an underwater optical path of 10 cm and 80 cm are shown in Fig. 7A. As seen, the spot size remains essentially constant at 500  $\mu$ m over the operational range, evidencing that this factor should be negligible for an underwater optical path up to 80 cm. However, differences in the morphology of the two ablation craters are more than evident. While at 10 cm the crater shape is uniform and the affected area is clear, at 80 cm the morphology is irregular and presents re-deposition in the rim of the crater. In addition, the measured average ablation rate (AAR) was  $\sim 20$   $\mu$ m pulse<sup>-1</sup> at 10 cm, whereas the ablation rate was lower than 6  $\mu$ m pulse<sup>-1</sup> at 80 cm. On the other hand, in Fig. 6, the plasma light gathered by the optical collection system from the sample located at a distance  $r$  is proportional to the solid angle of collection and consequently decaying with the inverse of the range squared. Thus, the fitting curve for the LIBS signal follows a  $1/r^{1.9}$  dependence, a value closer to that described by the geometrical collection factor ( $1/r^2$ ).

Besides the geometrical factors, a further factor involves the attenuation of the laser beam and plasma light by absorption and scattering caused by the particulate matter and by water. Due to water absorption, only a fraction of the incident energy

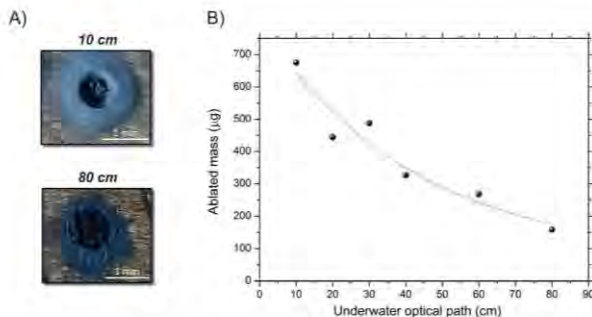


Fig. 7 (A) Photographic details of the craters taken at an underwater optical path of 10 cm and 80 cm and (B) behavior of ablated mass as a function of the underwater optical path.

reaches the sample surface. The water absorption coefficient ( $\alpha$ ) at 532 nm is minimal,  $0.00022 \text{ cm}^{-1}$ . However, under our experimental conditions, an attenuation of 42% was measured in an underwater optical path of 80 cm due to the presence of particulate matter in water. As a consequence, although the laser beam focusing does not change substantially (please see Fig. 7A), the fluence on the target is considerably reduced from  $34 \text{ J cm}^{-2}$  at 10 cm to approximately  $22 \text{ J cm}^{-2}$  at 80 cm. Fig. 7B describes the behavior of ablated mass as a function of the underwater optical path. The ablated mass was calculated taking into account the geometry of the crater using a calibrated inverted metallographic microscope. As observed in Fig. 7A, the material accumulated in the rim of the crater may affect the estimation (based on the measurement of the depth and diameter of the crater) of the ablated mass. As seen, the ablated mass fits to a quadratic polynomial thus indicating that the decay is not the same as that observed for the LIBS signal. However, there is a correlation between signal intensity and ablated mass in such a way that the larger the underwater optical path, the lower the fluence and consequently, the lower the signal emission.

#### 4. Conclusions

In this work, the potential of ST-LIBS for the underwater chemical characterization of archaeological materials has been demonstrated for the first time. This application is highly challenging and could be considered as a new LIBS frontier. In the case of inter-pulse delay time ( $\Delta t$ ), a more intense and better resolved signal was acquired around  $520 \mu\text{s}$ , at the maximum bubble expansion. The optimum  $\Delta t$  drops significantly as a function of the optical path. We noted that although the bubble persistence time is considerably larger (a few hundred  $\mu\text{s}$ ), the duration of the laser-induced plasma is only a few  $\mu\text{s}$ . The effect of water temperature and the influence of the optical path inside water on the LIBS signal has also been evaluated. The signal intensity falls abruptly when the water was cooled in the range of  $21^\circ\text{C}$  to  $14^\circ\text{C}$ . From here, the slope is quite smooth

and the signal gradually decreases up to  $2^\circ\text{C}$ . No signal was detected below this temperature. Data acquired at  $2^\circ\text{C}$  could be equivalent to those that would be measured at a depth of approximately 3500–4000 meters. The influence of optical path on the LIBS signal and an overall discussion of factors affecting the observed signal have also been reported. The results obtained are quite promising and suggest the possibility of integrating LIBS technology into a remotely operated vehicle (ROV). This application could be considered as a new LIBS frontier and open the door for geological/mineralogical exploration, cultural heritage investigation and/or the inspection of oil and gas pipelines in the seafloor.

#### Acknowledgements

This research was funded by the project P11-FQM-7193 (AQUALAS), a joint effort of Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (IAPH), Centro de Arqueología Subacuática (CAS) and the University of Malaga (UMA). S. Guirado would like to acknowledge the *Campus de Excelencia Internacional Andalucía Tech* for his fellowship. A. Metzinger would also like to acknowledge the financial support of the project by the TAMOP program of Campus Hungary for her stay at University of Malaga (no. 4.2.4B/2-11/1-2012-0001).

#### References

- 1 F. J. Millero, *Chemical Oceanography*, CRC Press, Taylor & Francis group, Boca Raton, Florida, USA, 2013.
- 2 D. S. Cronan, *Handbook of marine mineral deposits*, CRC Press, Taylor & Francis group, Boca Raton, Florida, USA, 2000.
- 3 C. R. German and K. L. Von Damm, *Hydrothermal Processes in Treatise on Geochemistry*, ed. H. D. Holl and K. K. Turekian, Pergamon, Oxford, 2003, pp. 181–222.
- 4 R. D. Prien, *Mar. Chem.*, 2007, **107**, 422–432.
- 5 X. Zhang, W. J. Kirkwood, P. M. Walz, E. T. Peltzer and P. G. Brewer, *Appl. Spectrosc.*, 2012, **66**, 237–249.



- 6 R. Fantoni, R. Barbini, F. Colao, D. Ferrante, L. Fiorani and A. Palucci, *EARSeL eProceedings*, 2004, **3**, 43–53.
- 7 F. J. Fortes, J. Moros, P. Lucena, L. M. Cabalin and J. J. Laserna, *Anal. Chem.*, 2013, **85**, 640–669.
- 8 D. W. Hahn and N. Omenetto, *Appl. Spectrosc.*, 2010, **64**, 335–366.
- 9 D. W. Hahn and N. Omenetto, *Appl. Spectrosc.*, 2012, **66**, 347–419.
- 10 D. A. Cremers, L. J. Radziemski and T. R. Loree, *Appl. Spectrosc.*, 1984, **38**, 721–726.
- 11 M. A. Harith, V. Palleschi, A. Salvetti, D. P. Singh, M. Vaselli, G. V. Dreiden, Y. I. Ostrovsky and I. V. Semenova, *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**, 5194–5197.
- 12 F. Fama, M. A. Harith, V. Palleschi, A. Salvetti, D. P. Singh, M. Vaselli, G. V. Dreiden, Y. I. Ostrovsky and I. V. Semenova, *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**, 1660–1665.
- 13 V. Lazic, S. Jovicevic and M. Carpanese, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**, 054101.
- 14 B. Thornton, T. Takahashi, T. Ura and T. Sakka, *Appl. Phys. Express*, 2012, **5**, 102402.
- 15 V. Lazic and S. Jovicevic, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2014, **101**, 288–311.
- 16 A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale and M. Capitelli, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, **62**, 721–738.
- 17 V. Lazic, J. J. Laserna and S. Jovicevic, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2013, **82**, 42–49.
- 18 V. Lazic, J. J. Laserna and S. Jovicevic, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2013, **82**, 50–59.
- 19 M. Lawrence-Snyder, J. Scaffidi, S. Michael Angel, A. P. M. Michel and A. D. Chave, *Appl. Spectrosc.*, 2006, **60**, 786–790.
- 20 A. P. M. Michel and A. D. Chave, *Appl. Opt.*, 2008, **47**, G122–G130.
- 21 A. P. M. Michel, M. Lawrence-Snyder, S. M. Angel and A. D. Chave, *Appl. Opt.*, 2007, **46**, 2507–2515.
- 22 A. P. M. Michel and A. D. Chave, *Appl. Opt.*, 2008, **47**, G131–G143.
- 23 M. Lawrence-Snyder, J. Scaffidi, S. M. Angel, A. P. M. Michel and A. D. Chave, *Appl. Spectrosc.*, 2007, **61**, 171–176.
- 24 B. Thornton, T. Sakka, T. Masamura, A. Tamura, T. Takahashi and A. Matsumoto, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2014, **97**, 7–12.
- 25 B. Thornton, T. Sakka, T. Takahashi, A. Tamura, T. Masamura and A. Matsumoto, *Appl. Phys. Express*, 2013, **6**, 08240.
- 26 T. Sakka, S. Masai, K. Fukami and Y. H. Ogata, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, **64**, 981–985.
- 27 T. Sakka, H. Oguchi, S. Masai, K. Hirata and Y. H. Ogata, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 061120.
- 28 B. Thornton, T. Takahashi, T. Sato, T. Sakka, A. Tamura, A. Matsumoto, T. Nozaki, T. Ohki and K. Ohki, *Deep Sea Res., Part I*, 2015, **95**, 20–36.
- 29 S. Guirado, F. J. Fortes, V. Lazic and J. J. Laserna, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2012, **74–75**, 137–143.
- 30 S. Guirado, F. J. Fortes and J. J. Laserna, *Talanta*, 2015, DOI: 10.1016/j.talanta.2015.01.033.
- 31 S. Palanco, C. López-Moreno and J. J. Laserna, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, **61**, 88–95.
- 32 F. J. Fortes and J. J. Laserna, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2010, **65**, 975–990.
- 33 I. Gaona, J. Moros and J. J. Laserna, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **28**, 1750–1759.
- 34 A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Colao and R. Fantoni, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, **59**, 1431–1438.
- 35 <http://www.windows2universe.org/earth/Water/temp.html>.
- 36 A. Semerok and C. Dutouquet, *Thin Solid Films*, 2004, **453–454**, 501–505.
- 37 K. Amponsah-Manager, N. Omenetto, B. W. Smith, I. B. Gornushkin and J. D. Winefordner, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 544–551.
- 38 X. Liu, Y. Hou, X. Liu, J. He, J. Lu and X. Ni, *Optik*, 2011, **122**, 1254–1257.
- 39 W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry & Physics*, CRC Press, Taylor & Francis group, Boca Raton, Florida, USA, 94th edn, 2013.
- 40 The International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS), <http://www.iapws.org/index.html>.



